N° d'enregistrement au C.N.R.S. - A. O. 69.45

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Monsieur Christian FIAUD

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Étude d'inhibiteurs de corrosion en phase vapeur par des méthodes électrochimiques

---

Soutenue le 20 avril 1972 devant la Commission d'Examen

MM. B. TREMILLON — Président

P. LACOMBE
J. TALBOT
M. BONNEMAY — Examinateurs

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A. O. 69.45

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Monsieur Christian FIAUD

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Étude d'inhibiteurs de corrosion en phase vapeur par des méthodes électrochimiques

---

Soutenue le 1972 devant la Commission d'Examen

MM. B. TREMILLON Président

P. LACOMBE
J. TALBOT
M. BONNEMAY
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Monsieur le Professeur TREMILLON nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury de Thèse.

Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur TALBOT, Directeur-Adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, a assuré la direction de ce travail.

Nous tenons à lui exprimer notre très profonde et respectueuse reconnaissance pour l'intérêt constant et la bienveillance avec lesquels il a dirigé nos recherches.

Nous remercions Monsieur le Professeur LACOMBE et Monsieur le Professeur BONNEMAY d'avoir examiné notre travail et de nous avoir fait l'honneur d'être membres du Jury.

Nous remercions tous nos collègues du laboratoire pour les marques d'amitié qu'ils nous ont manifestées et pour l'aide que nous avons toujours trouvée auprès d'eux.

Enfin, que le personnel du laboratoire soit remercié pour l'appréciable concours qu'il nous a apporté.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543517_0077

S O M M A I R E

Pages

Introduction 1

- CHAPITRE I -

METHODES ET MATERIAUX

I. EXPOSE DES METHODES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES. 6

1) Courbes intensité-potentiel. 6

A. Potentiel de corrosion. 6

Potentiel d'immersion. 6

B. Courbes courant-potentiel. 7

a) Courbes anodiques de passivation.

b) Courbes cathodiques. Droite de Tafel.

2) Courbes de capacité différentielle. 9

A. Structure de la couche double. 9

B. Courbes électrocapillaires. 11

C. Capacité de couche double. 13

D. Influence de l'adsorption de composés organiques sur les courbes de capacité différentielle. 14

E. Méthodes de mesure de la capacité de couche double. 16

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES. 18

1) Préparation des échantillons métalliques. 19

A. Fer. 19

B. Cuivre 19

2) Choix des solutions. 20

3) Montages expérimentaux. 20

A. Mesure de potentiel d'immersion. 20

Pages

B. Tracé des courbes I = f(E). 20
a) Cellule de mesure.
b) Appareillage de mesure.

C. Tracé des courbes de capacité différentielle. 21
a) Cellule de mesure. 21
b) Appareillage de mesure. 21
α. Méthode de mesure au pont d'impédance. 21
β. Méthode de mesure par impulsions rectangulaires. 21

- CHAPITRE II -

ETUDE DE L'EFFICACITE ET DU MODE D'ACTION D'UN INHIBITEUR VOLATIL DE LA CORROSION DU FER : LE CARBONATE DE CYCLOHEXYLAMINE.

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES ET MODE OPERATOIRE. 24
1) Conditions expérimentales. 24
2) Mode opératoire. 25
II. RESULTATS. 25
1) Influence de la concentration d'inhibiteur dans la solution de Na_2SO_4 0,5M. 25
2) Influence du temps d'inhibition préalable. 27
III. INTERPRETATION. 27
IV. COURBES ELECTROCAPILLAIRES. 30
CONCLUSION. 32

- CHAPITRE III -

ETUDE PAR LA MESURE DE LA CAPACITE DE COUCHE DOUBLE DU COMPORTEMENT DU CUIVRE DANS DES SOLUTIONS à pH 1,2 et pH 12.

I. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE EN SOLUTION ACIDE. 34

1) Méthode expérimentale. 34

2) Résultats expérimentaux. 34

A. Courbes de capacité différentielle du cuivre dans H_2SO_4 pH 1,2. 34

B. Courbes intensité-potentiel. 35

II. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE EN SOLUTION BASIQUE. 36

1) Méthode expérimentale. 36

2) Milieu désaéré. 36

A. Résultats expérimentaux. 36

a) Un seul oxyde est présent à la surface.

b) Deux oxydes présents à la surface.

B. Interprétation des résultats. 39

a) Nature des oxydes formés lors de la polarisation anodique.

α. Un seul oxyde à la surface.

β. Deux oxydes à la surface.

b) Interprétation des pics d'intensité des courbes de réduction cathodique.

α. Un seul oxyde à la surface.

β. Deux oxydes à la surface.

3) Milieu aéré. 50

A. Technique expérimentale. 50

B. Résultats expérimentaux. 50

C. Interprétation des résultats 51

Pages

a) Cycle cathodique seul.
b) Cycle anodique suivi d'un cycle cathodique.

CONCLUSION. 54

- CHAPITRE IV -

INFLUENCE DE DEUX COMPOSES ORGANIQUESSUR LA REACTIVITE DU CUIVRE DANS DES SOLUTIONS DE Na_2SO_4 à pH 1 et à pH 12.

I. ETUDE DE LA REACTIVITE DU MERCAPTOBENZOTHIAZOLE VIS-A-VIS DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE à pH 1,2. 56

1) Conditions expérimentales. 57

2) Résultats obtenus à partir des courbes C=f(E). 57
A. Tracé des courbes. 57
B. Résultats. 58
C. Interprétation. 59
D. Cinétique de l'adsorption. 60
E. Mode d'action de l'inhibiteur. 62

3) Mesure du potentiel d'immersion et du potentiel de corrosion. 62
Tracé des courbes courant-potentiel.
A. Conditions expérimentales. 62
B. Potentiel d'immersion - Potentiel de corrosion. 62
C. Courbes intensité-potentiel. 63

4) Conclusion. 63

Pages

II. ETUDE DE L'ACTION DE LA CYCLOHEXYLAMINE SUR LE COMPORTEMENT DU CUIVRE EN MILIEU Na_2SO_4 0,1N à pH 12. 64

1) Conditions expérimentales. 64

2) Etude en solution désaérée. 64

A. Courbes I = f(V). 64

a) Résultats.

b) Interprétation.

B. Courbes C = f(V). 68

a) Résultats

b) Interprétation.

C. Etude en solution aérée 70

3) Conclusion. 72

- CHAPITRE V -

ETUDE DE L'ACTION DU CARBONATE DE CYCLOHEXYLAMINE SUR LA CORROSION ATMOSPHERIQUE DU CUIVRE

I . ACTION DU C.C.A. NON DISSOCIE SUR LA CORROSION DU CUIVRE. 74

II. ETUDE DE L'ACTION DU CO_2 SUR LA CORROSION DU CUIVRE EN PRESENCE DE CYCLOHEXYLAMINE. 74

1) Méthode expérimentale. 75

2) Résultats expérimentaux. 75

A. Courbes pH = f (C_{CO_2}). 76

B. Courbes E = f (C_{CO_2}). 76

3) Interprétation des résultats. 77

A. En milieu désaéré. 77

B. En milieu aéré. 77

Pages

4) Conclusion. 78

III. ETUDE DES COMPLEXES CUIVRE-CYCLOHEXYLAMINE. 78

1) Méthode expérimentale. 79
2) Résultats. 79
3) Interprétation. 80
4) Conclusion. 80

IV. ETUDE PAR MESURES DE PERTES DE POIDS DE L'ACTION CORROSIVE DU C.C.A. SUR LE CUIVRE. 81

1) Technique expérimentale. 81
2) Résultats expérimentaux. 82
3) Interprétation. 82
A. En phase vapeur. 82
B. En phase liquide. 83
4) Conclusion. 84

- CONCLUSION - 86

INTRODUCTION

La corrosion d'un métal placé dans son environnement naturel peut avoir plusieurs causes : l'agressivité du milieu, le contact avec d'autres métaux, la fragilisation due à des tensions etc..., mais elle n'a qu'une conséquence : la destruction plus ou moins complète du métal, à plus ou moins brève échéance. Il existe de nombreux moyens de lutte contre ce phénomène désastreux, entre autres les revêtements, la protection cathodique, le choix d'alliages appropriés, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Ces derniers sont des composés qui, ajoutés à un milieu corrodant, permettent de diminuer ou d'annuler la vitesse d'attaque, donc de corrosion, d'un métal donné plongé dans ce milieu. Le milieu corrosif peut être soit liquide, soit gazeux s'il s'agit de corrosion atmosphérique. Dans ce dernier cas, on a mis au point depuis une vingtaine d'années des inhibiteurs en phase vapeur, (1) (2) (3) (4), substances capables de se volatiliser dans l'atmosphère pour venir au contact de la surface à protéger. C'est à l'étude de ces inhibiteurs volatils que nous nous sommes plus particulièrement consacré dans ce travail. Ceux-ci ont en effet été l'objet de peu de recherches, si bien que leur mode d'action est encore mal connu.

L'utilisation de méthodes électrochimiques pour l'étude de la corrosion a permis de tester les inhibiteurs de manière accélérée, grâce notamment à l'application de la loi de Tafel et de la mesure des résistances de polarisation (5), et de mieux comprendre le mécanisme d'action de ces inhibiteurs.

Rappelons que les inhibiteurs peuvent être divisés en plusieurs catégories, suivant qu'ils agissent uniquement par adsorption - c'est le cas des inhibiteurs organiques en

particulier - ou par formation de couche - c'est un cas fréquent des inhibiteurs inorganiques classiques (chromates, phosphates). Si l'on envisage le phénomène sous l'angle électrochimique, l'action de l'inhibiteur peut être attribuée à une élévation de la surtension des réactions élémentaires (6) (inhibiteurs anodiques ou cathodiques), ou à une augmentation de la résistance du film à la surface métallique (7).

Enfin, FISCHER (6) distingue les inhibiteurs primaires et les inhibiteurs secondaires, les premiers agissant sans changement de constitution chimique, alors que les seconds se forment pendant les processus électrochimiques, à partir du produit de départ.

Ce bref rappel relatif aux inhibiteurs en phase liquide montre que leur mécanisme d'action est assez bien connu. Nous avons dit qu'il n'en va pas de même pour les inhibiteurs en phase vapeur.

Les méthodes utilisées pour l'étude de cette catégorie d'inhibiteurs sont encore presque exclusivement celles que l'on employait au début de l'étude des inhibiteurs en phase liquide, c'est-à-dire des méthodes non électrochimiques : le métal est placé dans l'atmosphère corrosive en présence d'inhibiteur, et l'aspect de la surface après un temps variable de ce traitement est comparé à l'aspect obtenu en l'absence d'inhibiteur (8) (9) (10). Des résultats plus quantitatifs sont obtenus si l'évaluation du taux de corrosion est faite par perte de poids. Ce genre d'étude étant destiné à la mesure de l'efficacité d'un inhibiteur en phase vapeur, il apporte peu de renseignements quant à son mécanisme d'action. Il en résulte que le choix d'un composé dans des conditions de corrosion données est encore trop empirique, et relève dans le meilleur des cas du simple bon sens...

Quelques recherches fondamentales sur le sujet se sont développées ces dernières années. Des mesures électrochimiques ont été entreprises dans des couches minces d'électrolyte déposées à la surface du métal (11) (12) (13). Ces mesures présentent l'avantage d'être effectuées dans des conditions voisines de la réalité. Malgré cela, l'épaisseur des couches utilisées (quelques centaines de μ), reste assez éloignée de la réalité (quelques μ). D'autre part, les conditions expérimentales (absence d'agitation de la solution, dépôt de produits de corrosion sur l'électrode...) rendent l'interprétation des courbes obtenues très aléatoire.

ROSENFELD a noté qu'une exposition préalable du métal aux vapeurs de l'inhibiteur provoquait une modification des courbes intensité-potentiel tracées dans un électrolyte à partir de l'échantillon ainsi "préinhibé".

Des recherches entreprises, il résulte que le mécanisme d'action des inhibiteurs volatils peut être actuellement envisagé ainsi :

- Dans une première étape, l'inhibiteur se sublime et atteint la surface à protéger.

- La corrosion ne peut se développer que si le taux d'humidité de l'air est supérieur à 60%. A la surface du métal existe alors un très mince film d'eau de condensation où l'inhibiteur se dissout et où, dans une deuxième étape, il diminue le processus de corrosion du métal. A ce stade, l'action de l'inhibiteur est attribuée, soit à une alcalinisation de la couche d'eau, soit à hydrophobisation de la surface, soit encore à une diminution des processus élémentaires des réactions électrochimiques.

L'apport constant de vapeurs inhibitrices à la surface métallique est nécessaire pour assurer une protection durable de cette surface. Cela revient à dire que les pertes en inhibiteur dans l'enceinte contenant le métal doivent être réduites

au minimum, ce qui implique, d'une part une enceinte aussi hermétique que possible, d'autre part une tension de vapeur de l'inhibiteur pas trop élevée. Le rôle de la tension de vapeur de l'inhibiteur est d'ailleurs essentiel : elle ne doit pas être trop élevée, mais pas trop faible non plus, car l'inhibiteur doit agir rapidement. Pratiquement, il faut :

$$2{,}5.\ 10^{-4} < p < 10^{-2}\ \text{mm Hg}$$

Les amines, qui sont des inhibiteurs efficaces, possèdent une tension de vapeur trop élevée ; leurs sels, par contre, sont largement utilisés comme inhibiteurs volatils . ROSENFELD (11) pense que l'action du groupe anionique additionné sur l'amine est de renforcer l'action protectrice de celle-ci.

Nous avons consacré la majeure partie de notre travail à l'étude d'un de ces sels d'amine connu sous le nom de carbonate de cyclohexylamine, inhibiteur volatil utilisé couramment (14).

Dans une première partie, nous avons mis au point une méthode électrochimique d'étude de l'efficacité d'un inhibiteur volatil, le carbonate de cyclohexylamine, vis-à-vis de la corrosion du fer. Les résultats de cette étude nous ont amené à une interprétation du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

Nous avons ensuite précisé ce mécanisme d'action par l'étude de l'adsorption de l'inhibiteur à l'interface métal solution grâce à la mesure de la capacité différentielle de la couche double.

L'utilisation de cette technique s'étant heurtée à des difficultés expérimentales avec le fer, nous avons mené l'étude de l'adsorption sur le cuivre.

La technique a été mise au point en étudiant le comportement d'un inhibiteur du cuivre en phase liquide : le mercaptobenzothiazole. Elle a ensuite été appliquée à l'étude du mécanisme d'action du carbonate de cyclohexylamine sur le cuivre. L'interprétation des résultats concernant le comportement des deux composés organiques vis-à-vis du métal supposait connu le comportement de ce métal vis-à-vis de la solution.

C'est pourquoi nous avons étudié, dans une deuxième partie, l'interphase cuivre-solution par différentes méthodes électrochimiques, avant de reprendre, dans une troisième partie, cette même étude en présence des composés organiques inhibiteurs.

Aux résultats ainsi obtenus sont venus s'ajouter, dans une dernière partie, ceux fournis par d'autres méthodes physiques (diagrammes potentiel -pH, détermination de complexes par analyse I.R., pertes de poids), l'ensemble nous ayant permis d'établir avec précision le mécanisme d'action en phase vapeur du carbonate de cyclohexylamine sur le cuivre.

- CHAPITRE I -

METHODES ET MATERIAUX

Comme nous l'avons déjà indiqué, toutes nos mesures ont été effectuées au sein d'un électrolyte, à l'aide de deux méthodes électrochimiques : le tracé des courbes courant-potentiel, et le tracé des courbes de capacité différentielle de couche double. La première de ces méthodes est classique pour ce qui concerne son application à la corrosion, la seconde l'est beaucoup moins et c'est sur elle que nous insisterons plus particulièrement. L'utilisation de ces méthodes nous a conduit à adopter des conditions expérimentales sensiblement différentes des conditions réelles dans lesquelles agissent les inhibiteurs : utilisation de métaux et de réactifs très purs. L'interprétation des résultats obtenus n'est en effet concevable avec quelque rigueur que pour des systèmes simples où le nombre de facteurs intervenant est limité.

I . EXPOSE DES METHODES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES.

1) Courbes intensité-potentiel.

A) Potentiel de corrosion - Potentiel d'immersion.

Le potentiel de corrosion d'un métal ou potentiel en circuit ouvert, est le potentiel que prend ce métal laissé dans la solution corrosive. Il peut être atteint après une durée d'immersion plus ou moins importante, qui dépend essentiellement de la vitesse de polarisation des deux réactions anodique et cathodique élémentaires. Une variation de la nature du milieu corrosif va entraîner une variation du potentiel. L'addition d'un inhibiteur se traduira donc par une élévation ou un abaissement du potentiel de corrosion, dus à une accélération de la polarisation anodique ou cathodique (Figure 1).

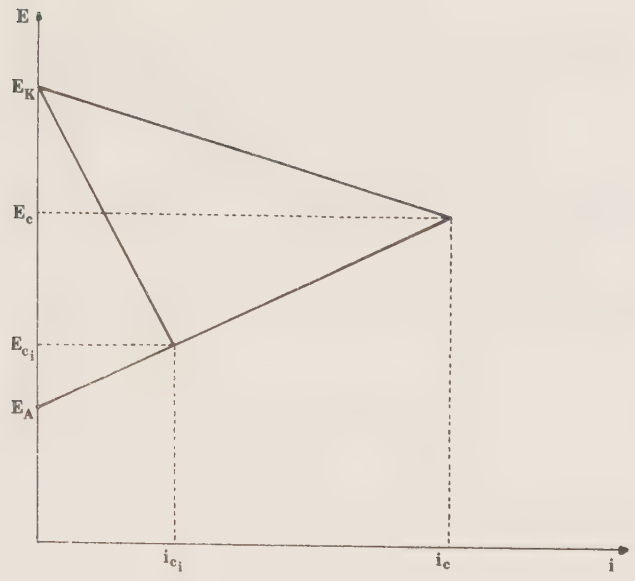


Figure 1 : Diagramme d'EVANS. Cas d'un inhibiteur cathodique.

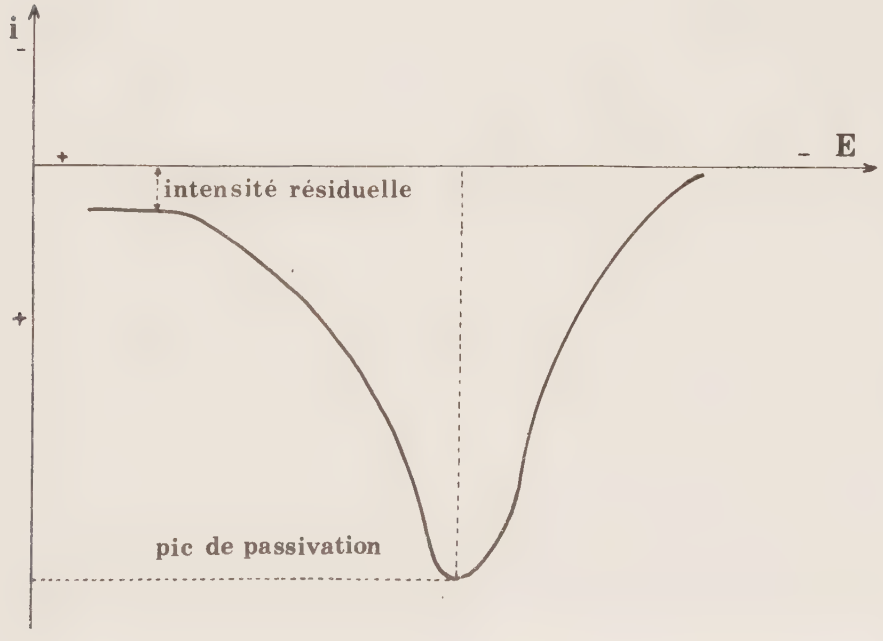


Figure 2 : Courbe intensité-potentiel anodique.

Il est également intéressant de connaître le potentiel d'un métal au moment de son immersion dans la solution, puisque ce potentiel est caractéristique de l'état de surface du métal et de la vitesse des réactions se produisant à la surface des électrodes. Nous avons mis au point une méthode de mesure de ce potentiel, qui sera décrite plus loin.

B) Courbes courant-potentiel.

Nous rappellerons ici brièvement quelques-unes des propriétés fondamentales de ces courbes appliquées au domaine des inhibiteurs de corrosion.

a) Courbes anodiques de passivation.

La courbe anodique d'un métal susceptible de se passiver présente un pic dont l'intensité et le potentiel sont caractéristiques de l'aptitude du métal à se passiver (15). D'autre part, l'intensité résiduelle, après le pic, est caractéristique de la tendance de la couche passive à permettre le passage des ions métalliques en solution (ou la pénétration des ions agressifs vers le métal). Elle sera donc d'autant plus faible que cette couche sera plus isolante.

b) Courbes cathodiques - Droite de Tafel.

L'utilisation de la loi de Tafel suppose qu'une seule réaction de réduction se produit à l'électrode. Il s'agit généralement de la réduction des ions H_3O^+ ou de l'eau. L'introduction d'un inhibiteur dans la solution corrosive provoque une modification du segment de droite de Tafel obtenu en coordonnées semi-logarithmiques (6).

α) Une translation vers le domaine négatif de potentiels signifie une inhibition cathodique (Figure 3a).

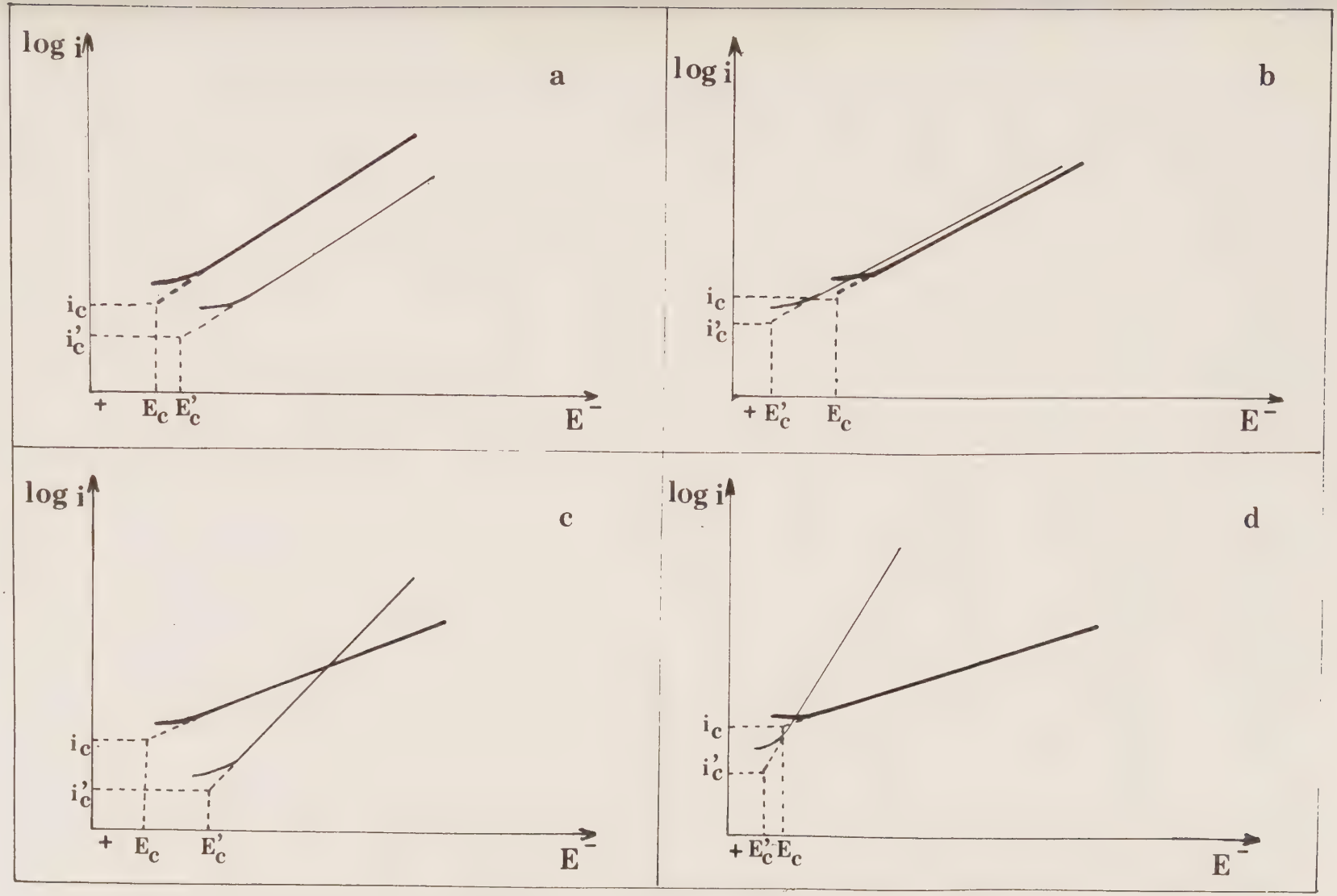


Figure 3 : Modifications du segment de droite de TAFEL en présence d'un inhibiteur.

— sans inhibiteur ; — avec inhibiteur.

a) inhibiteur cathodique ; b) inhibiteur anodique ;

c) inhibiteur cathodique avec changement de pente ;

d) modification de la réaction cathodique, avec changement de pente.

β) Un déplacement de l'extrémité du segment vers des valeurs plus positives sera la conséquence d'une inhibition anodique (Figure 3b).

γ) Il peut y avoir également changement de pente de la droite en présence d'un composé organique.

(.) Un abaissement de la pente sur l'axe des intensités peut être dû :

- à un taux de recouvrement de la cathode par l'inhibiteur variant avec le potentiel (Figure 3c).

- à la réduction de l'impureté organique qui se superpose alors à la réduction de l'hydrogène et déplace la courbe i = f (E) vers des potentiels plus positifs (Figure 3d).

Dans ce cas, l'inhibition sera encore possible si la pente est suffisamment diminuée.

- à une modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène ("empoisonnement catalytique" de l'électrode) (Figure 3e).

(.) Une augmentation de la pente peut être due :

- à un taux de recouvrement de la cathode variant avec le potentiel.

- à une polarisation de concentration superposée à la polarisation de transfert.

- à une surtension de transfert plus élevée par suite d'une diminution du facteur de transfert.

δ) Le segment de droite de Tafel peut perdre sa linéarité et ainsi se déplacer dans le domaine négatif (inhibition cathodique) ou positif (réduction cathodique ou inhibition anodique).

Toutes ces considérations indiquent que, à partir des courbes courant-intensité d'un métal et de leur modification en présence d'inhibiteur, il sera possible de tirer des renseignements sur le comportement de l'inhibiteur. Ces renseignements

seront malgré tout limités aux phénomènes d'origine faradique, puisqu'ils sont mis en évidence par des variations d'intensité. Les modifications de structure de l'interphase métal-solution dues à des phénomènes d'adsorption ne se manifestent pas directement sur les courbes i = f (E). C'est pourquoi nous avons utilisé parallèlement le tracé des courbes capacité différentielle-potentiel pour étudier le rôle de l'adsorption dans le comportement de l'inhibiteur.

2) COURBES DE CAPACITE DIFFERENTIELLE.

A) Structure de la couche double.

Le premier modèle de la distribution des ions à l'interface métal-solution a été proposé par HELMHOLTZ. Ce modèle a subi depuis bien des modifications. Nous décrirons le modèle de STERN (16), qui a apporté une contribution décisive à la compréhension des phénomènes, et nous parlerons des modifications qu'y apportent DEVANATHAN, BOCKRIS et MÜLLER.

Un métal en équilibre avec une solution électrolytique prend une charge positive, négative ou nulle (Figure 4). Sur la surface ainsi chargée va venir s'adsorber une couche d'ions, soit par l'intermédiaire de forces électrostatiques, soit par l'intermédiaire de forces "spécifiques", dont on ignore encore la nature exacte (17). On a donné le nom de couche compacte ou couche d'HELMHOLTZ à cette première couche. Les ions s'adsorbant spécifiquement sont le plus souvent des anions (à l'exception de F^- et ClO_4^-).

La couche compacte est délimitée par le plan d'approche minimale des ions - dit plan extérieur d'HELMHOLTZ - en l'absence d'adsorption spécifique. S'il y a adsorption spécifique, il faut faire intervenir un plan intérieur d'HELMHOLTZ, plus proche de la surface.

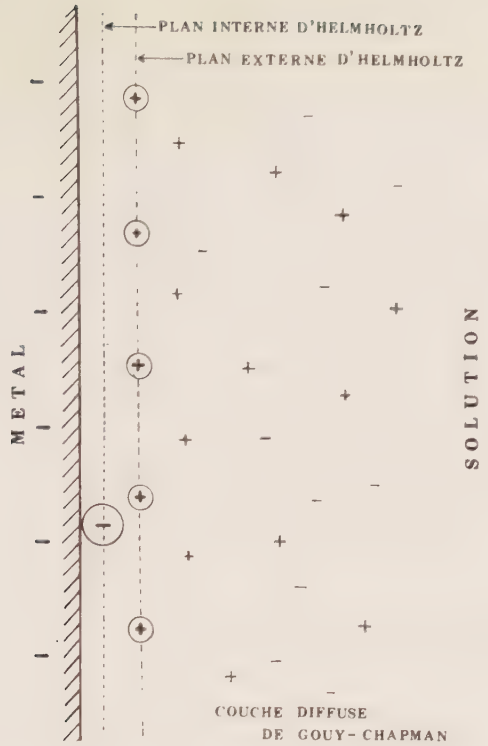


Figure 4 : Modèle de couche double avec adsorption spécifique, selon STERN.

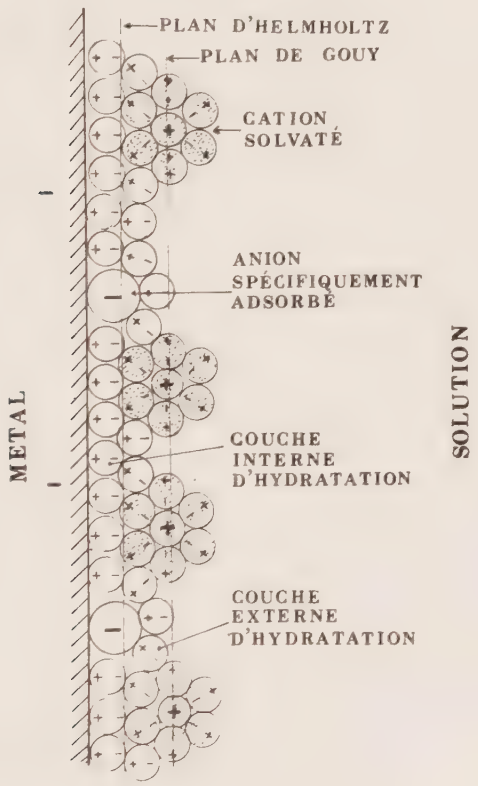


Figure 5 : Modèle de couche double avec adsorption spécifique, selon DEVANATHAN BOCKRIS et MULLER.

Entre la couche compacte et la solution se trouve une couche diffuse, "d'épaisseur" plus importante (quelques Å à 100 Å suivant la concentration de la solution), et comportant des ions des deux signes, de sorte que la somme des charges de la couche double $q_1 + q_2$ relatives respectivement aux espèces adsorbées spécifiquement et aux espèces de l'atmosphère ionique, soit égale à la charge $- q_M$ du métal:

$$- q_M = q_1 + q_2 = q_S$$

q_S étant la charge du côté de la solution.

BOCKRIS, DEVANATHAN et MÜLLER (18) adaptent cette théorie de la couche double en tenant compte de l'orientation des molécules du solvant. La couche d'HELMHOLTZ est alors une couche de molécules de solvant dont les dipoles sont orientés avec leurs extrémités positives vers la surface si celle-ci est chargée négativement, et inversement. Dans cette couche d'eau (en milieu aqueux) ne peuvent s'intercaler que des anions, adsorbés spécifiquement ou non. Les cations sont adsorbés avec leur couche d'hydratation primaire à l'extérieur de cette première couche, et ne peuvent s'approcher de l'électrode, même si celle-ci est chargée négativement (Figure 5).

Cette théorie présente l'avantage d'expliquer un certain nombre d'anomalies relevées sur les courbes expérimentales capacité différentielle-potentiel.

Quelle que soit la représentation adoptée, on peut assimiler la couche double à deux condensateurs en série, dont la capacité totale, C, est telle que :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$$

C_H = Capacité de la couche compacte

C_G = Capacité de la couche diffuse.

C = Capacité de la couche double.

En fait, C n'est pas une capacité intégrale, mais une capacité différentielle, c'est-à-dire que :

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_{\mu} \qquad (1)$$

q étant la charge de l'électrode, E son potentiel, μ le potentiel chimique des espèces en solution.

LIPPMANN a d'autre part donné une relation entre la charge d'un métal et sa tension superficielle.

$$q = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{\mu} \qquad (2)$$

les potentiels chimiques μ étant maintenus constants.

Ainsi, les relations (1) et (2) permettent de relier la charge q d'une électrode métallique à sa capacité différentielle ou à sa tension superficielle, qui sont deux quantités accessibles à l'expérience, dans certaines conditions. Toute modification de l'interphase, en particulier par adsorption d'un composé neutre, par exemple un inhibiteur de corrosion, se traduira par une variation de la charge de l'électrode, et pourra être mise en évidence, soit à partir de mesures de tension superficielle, soit à partir de mesures de capacité différentielle. Nous allons examiner successivement l'application de ces deux méthodes à l'étude des inhibiteurs de corrosion.

B) Courbes électrocapillaires.

L'équation de LIPPMANN indique que la charge du métal peut être déduite des courbes $\gamma = f(E)$. La tension superficielle γ d'un métal n'est pas une quantité facilement mesurable, sauf dans le cas du mercure. La courbe électrocapillaire du mercure

présente un maximum au potentiel de charge nulle du métal (Figure 6). Pour des potentiels plus positifs, le métal est chargé positivement, pour des potentiels plus négatifs il est chargé négativement. L'addition d'un composé tensio-actif diminue la tension superficielle, donc abaisse la branche gauche (anodique) si le composé s'adsorbe sur les surfaces chargées positivement ; la branche droite s'il s'adsorbe sur les surfaces chargées négativement. Les interactions chimiques entre le mercure et les composés organiques étant rares, il s'agira essentiellement dans ce cas de forces d'origine électrostatique qui, d'après ANTROPOV (19), seront les mêmes sur un métal solide à charge égale. Les conclusions obtenues sur le mercure à un potentiel φ_{Hg} seront donc applicables au métal solide étudié, à condition de faire la comparaison à un potentiel φ_M de ce métal tel que :

$$\Delta\varphi_M = \Delta\varphi_{Hg}$$

avec

$$\Delta\varphi_M = \varphi_M - \varphi_{oM}$$

$$\Delta\varphi_{Hg} = \varphi_{Hg} - \varphi_{oHg}$$

φ_{oM} et φ_{oHg} sont les potentiels de charge nulle du métal et du mercure.

S'il n'y a aucune affinité chimique entre le métal solide et l'inhibiteur, les résultats trouvés à partir du mercure expliqueront totalement le rôle de l'adsorption dans l'inhibition. S'il n'en est pas ainsi, l'adsorption physique du composé ne sera qu'un facteur favorable pouvant entraîner l'inhibition, à condition que le facteur affinité chimique ne masque pas en totalité ou en partie le facteur électrostatique mis en évidence sur le mercure (20).

Dans ce dernier cas, il sera indispensable d'étudier les modifications de la couche double sur le métal lui-même, par exemple à l'aide de la mesure de capacité de couche double à l'interface métal-solution.

C) Capacité de couche double.

Nous avons vu que la couche double peut être assimilée à deux condensateurs en série dont on peut mesurer la capacité équivalente. Pendant très longtemps, toutes les études d'interphase métal-solution ont été menées sur le mercure, la théorie étant établie à partir de ce métal, qui présente plusieurs avantages :

- la surface est parfaitement définie et reproductible.
- la surtension d'hydrogène est très élevée.

Le mercure se comporte ainsi comme un métal idéalement polarisable, répondant à la condition impérative de validité de la théorie de la couche double : aucun transfert de charge ne doit se produire dans la couche double à l'équilibre, ce qui entraîne un comportement purement capacitif de celle-ci, sans résistance en parallèle correspondant à une décharge d'ions.

Les résultats obtenus à partir de métaux solides(or, platine)(21)(22)(23), présentent de nombreuses contradictions avec la théorie. Ces contradictions peuvent s'expliquer par les difficultés expérimentales liées à l'utilisation d'un métal solide :

- contamination de la surface par des impuretés présentes en solution et diffusant vers l'électrode. Le phénomène est lent et provoque une diminution constante de la capacité en fonction du temps. Nous admettrons qu'une diminution de la capacité de 2 à 3% en 10 minutes est satisfaisante.
- effet de rugosité de la surface entraînant un manque de reproductibilité de la surface réelle de l'échantillon. D'autre part, on attribue le phénomène de dispersion de la capacité avec la fréquence de mesure à cet effet de rugosité. Il ne semble pas qu'il soit seul en cause dans ce cas.

- formation d'une couche d'oxyde ou d'oxygène adsorbé sur le métal.

A toutes ces difficultés rencontrées par les électrochimistes lors de leurs études sur des métaux solides comme le platine ou l'or, s'en ajoute une dans le cas d'un métal se corrodant : le passage des ions de ce métal en solution, avec comme conséquences l'apparition d'un courant faradique et la variation continuelle de l'aire de la surface métallique. L'étude se trouve donc limitée essentiellement au domaine cathodique.

Peu de mesures ont été effectuées sur des métaux non nobles. Citons les travaux de HAMPSON et LARKIN sur l'argent (24), le cadmium (25) et l'étain (26), ceux de DIRKSE (27) et de MYERS (28) sur le zinc. Quelques résultats ont été publiés en ce qui concerne le fer et le cuivre (29)(30)(31)(32)(33).

D) Influence de l'adsorption de composés organiques sur les courbes de capacité différentielle.

Peu d'études d'adsorption ont été faites sur des métaux solides par mesure de la capacité de couche double (29)(34)(35)(36)(37). Les théories de l'adsorption de molécules neutres et d'ions ont été établies à partir du mercure. L'adsorption d'un composé organique se traduit par l'apparition de deux pics (Figure 7) sur la courbe $C = f(E)$ dans des régions où θ, recouvrement de l'électrode, varie fortement avec le potentiel (38). Il s'agit donc de pics d'adsorption - désorption du composé. Entre ces deux pics, on observe une diminution de la capacité par rapport à la valeur qu'elle avait en l'absence de composé adsorbé. A partir de cette diminution il est possible, d'après FRUMKIN (38), de calculer le taux de recouvrement de la surface métallique, grâce à la relation :

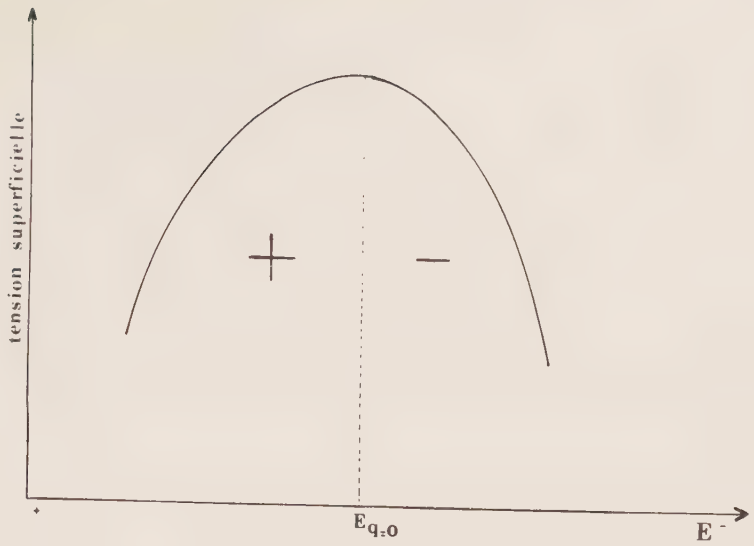


Figure 6 : Courbe électrocapillaire du mercure.

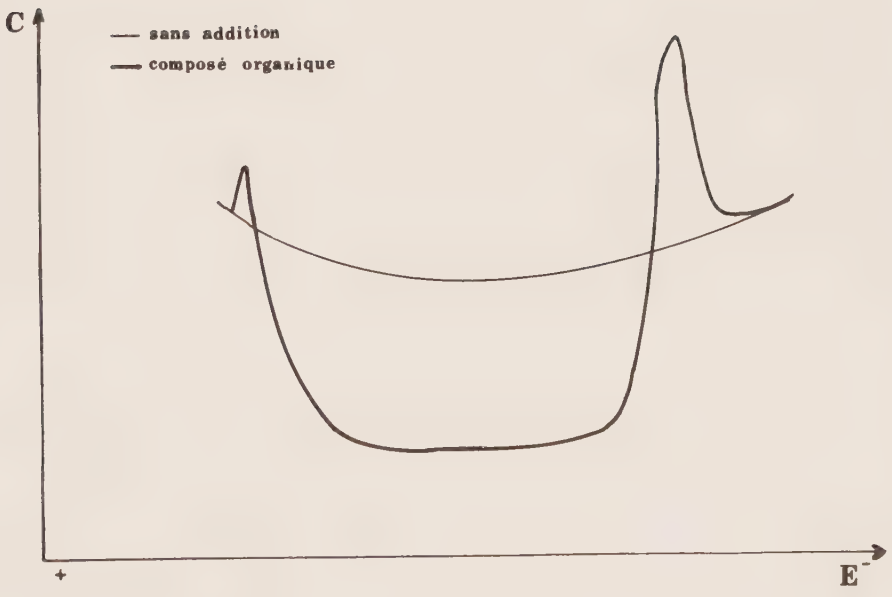


Figure 7 : Influence de l'adsorption d'un composé organique sur l'allure d'une courbe de capacité différentielle.

$$C = Co\ (1 - \theta) + C'\theta + (q' - q_o)\ \frac{d\theta}{dE}$$

où C est la capacité mesurée au recouvrement θ.

C_o est la capacité à $\theta = o$ et C' la capacité à $\theta = 1$

q_o et q' sont respectivement les charges pour $\theta = o$ et $\theta = 1$. Au minimum de capacité différentielle, $\frac{d\theta}{dE} \longrightarrow o$.

On a alors :

$$C = C_o\ (1 - \theta) + C'\theta$$

d'où $$\theta = \frac{C_o - C'}{C_o - C}$$

Cette détermination de θ suppose que la valeur de C' est celle correspondant à la valeur stable la plus faible obtenue pour C en fonction de la concentration en substance organique, c'est-à-dire que lorsque une couche monomoléculaire adsorbée s'est formée, la capacité devient constante.

A partir de la valeur ainsi calculée du recouvrement, il est possible d'obtenir les isothermes d'adsorption du composé organique sur le métal (38). Cette théorie est malheureusement très spécifique de certains systèmes métal-solution, et son application à l'étude quantitative de l'adsorption d'un inhibiteur sur un métal solide se heurte à de nombreuses difficultés (39).

E) Méthodes de mesure de la capacité de couche double.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la capacité de couche double (40). Parmi les méthodes électrochimiques, la plus sensible est la méthode de mesure au pont d'impédance (41). C'est celle que nous avons utilisée dans la majeure partie de notre travail. Son principal inconvénient est de ne pas permettre la mesure de capacités trop élevées. Dans quelques cas, nous avons été amené à substituer à cette méthode de mesure celle

par pulsations galvaniques : la capacité est alors calculée à partir de la variation dv du potentiel résultant d'un courant de charge i_p pendant un temps dt :

$$C = i_p / \frac{dv}{dt}$$

La mesure faite au pont d'impédance ne fournit pas directement la valeur de la capacité de couche double, mais l'impédance aux bornes de la cellule, c'est-à-dire une résistance R et une capacité C en série. La capacité de couche double C_d peut être déduite des valeurs de R et C en utilisant un circuit équivalent pour la cellule électrolytique en courant alternatif. GRAHAME a proposé un tel schéma, que BOCKRIS et CONWAY ont modifié ultérieurement.

GRAHAME assimile l'interphase à 2 impédances en parallèle :

- Une impédance non faradique représentée par une simple capacité, qui est la capacité de couche double Cd.
- Une impédance faradique représentée par une capacité C_F et une résistance R_F en parallèle, cette impédance étant elle-même en parallèle avec C_d.

En série avec ces deux impédances, se trouve la résistance de la solution. Le circuit ainsi décrit doit être équivalent au circuit R-C mesuré au pont d'impédance (Figure 8a).

Selon GRAHAME (41)(42), seule la composante faradique est fonction de la fréquence, et devient négligeable à fréquence très élevée. On atteindra donc C_d en extrapolant la droite $C = f(\omega^{-\frac{1}{2}})$ à fréquence infinie.

BOCKRIS et CONWAY (31) modifient cette représentation de l'interphase en introduisant une résistance de couche double R_d en parallèle avec la capacité C_d.

Le circuit équivalent est représenté à la Figure 8b.

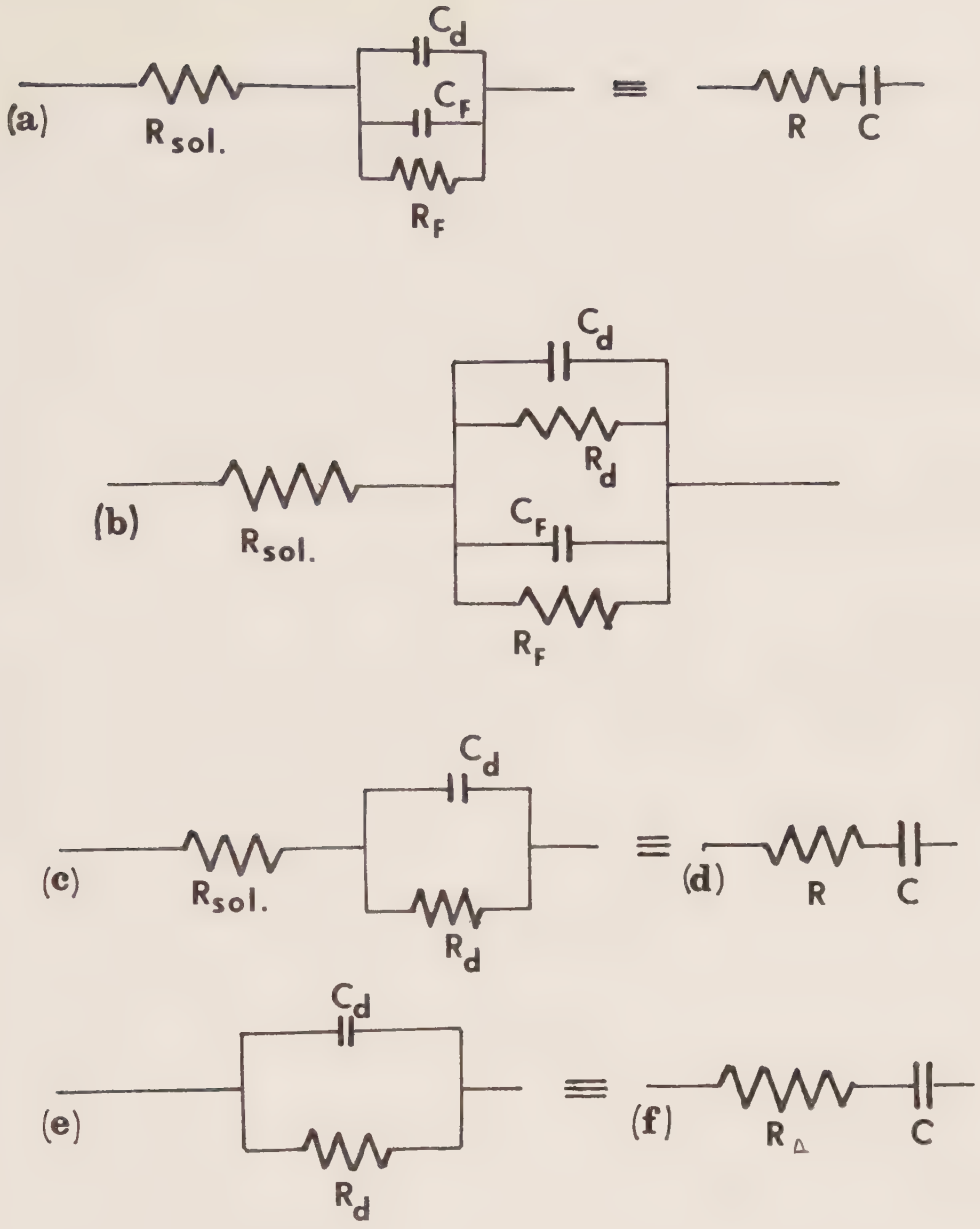


figure 8 : Circuits équivalents de la cellule électrolytique.

a) Selon GRAHAME.

b) Selon BOCKRIS et CONWAY

c, d, e, f : méthode "J"

R et C : quantités mesurées.

R_d et C_d : composantes de couche double.

R_f et C_f : composantes faradiques

R_{sol} : résistance de la solution.

Les auteurs montrent d'autre part que la capacité de couche double varie avec la fréquence. Le calcul de C_d à partir des valeurs mesurées C et R est effectué à l'aide de la méthode "J" (43). Il suppose que la composante faradique peut être négligée, c'est-à-dire que l'électrolyte ne contient pas de substance susceptible d'oxydo-réduction dans le domaine des potentiels étudiés.

Dans ce cas, l'identité des deux circuits C et d de la figure 8 est réalisée.

R_{Sol} peut être déterminée en extrapolant la droite $R=f(\omega^{-\frac{1}{2}})$ à $\omega \longrightarrow \infty$. En faisant $R - R_{Sol} = R_\Delta$, on obtient les circuits équivalents : e et f de la figure 8. Les valeurs C_d et R_d se déduisent immédiatement :

$$C_d = \frac{C}{1 + R_\Delta^2 C^2 \omega^2}$$

$$R_d = \frac{1 + R_\Delta^2 C^2 \omega^2}{R_\Delta^2 C^2 \omega^2} R_\Delta$$

Nous avons vu que C_d varie avec la fréquence. Celle-ci devra donc être précisée pour toute valeur de capacité déterminée à partir de cette méthode.

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Nous avons choisi d'étudier des métaux pour lesquels l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion se révèle être indispensable : le fer d'abord, métal auquel ont été consacrées presque toutes les recherches concernant les inhibiteurs en phase vapeur, le cuivre ensuite, qui s'est avéré être, du point de vue électrochimique, un métal plus accessible, en particulier pour ce qui concerne les mesures de capacité de couche double.

1) Préparation des échantillons métalliques.

A) Fer.

Nous avons utilisé du fer ARMCO, dont l'analyse est indiquée au tableau I. Ce fer, découpé en échantillons de 1cm^2 de surface, est ensuite recuit sous vide à 850ºC pendant 24heures, puis enrobé dans une résine chimiquement inerte, c'est-à-dire ayant un effet non détectable sur les réactions d'oxydo-réduction enregistrées lors du tracé des courbes I = f (E). Le moulage ainsi réalisé à la forme d'un cône dont la conicité correspond à celle d'un rodage normalisé RIN 2. La surface libre du métal est dans le plan de la plus grande section du cône. Quelques mesures de capacité de couche double ont été réalisées sur du fer de zone fondue.

B) Cuivre.

Nous avons utilisé du cuivre de très haute pureté (qualité ASARCO) dont l'analyse est indiquée au tableau II. Après découpage, les échantillons sont recuits sous vide à 750ºC pendant 24 heures, puis enrobés de la même manière que le fer, la surface de métal apparente étant un disque de 4mm de diamètre.

Un enrobage particulier a été mis au point pour les échantillons destinés à des mesures de capacité de couche double. En effet, il s'est avéré que la résine n'est pas totalement inerte, et que les courbes de capacité différentielle présentent une légère anomalie due à une très faible solubilisation de la résine. L'échantillon de cuivre a alors la forme d'un cylindre, lequel est introduit à force dans un enrobage en téflon dont le diamètre intérieur est inférieur de 0,1mm à celui du cuivre, de manière à éviter les remontées de liquide par capillarité (44). Le contact électrique se fait par soudure à l'extrémité supérieure du cuivre. Le téflon est en forme de cylindre biseauté à son extrémité de façon à éviter les effets d'écran.

	Taux d'impuretés (10^{-6})
Carbone	300
Oxygène	380
Nickel	800
Cuivre	1050
Manganèse	420
Phosphore	60
Soufre	90

Tableau I

Analyse d'un échantillon de fer ARMCO

	Taux d'impuretés (10^{-6})
Carbone	—
Oxygène	1,3
Aluminium	10
Fer	0,7
Nickel	1
Molybdène	5
Soufre	1
Etain	1
Zinc	10

Tableau II

Analyse d'un échantillon de cuivre ASARCO.

2) Choix des solutions.

Toutes les courbes électrochimiques ont été tracées dans le sulfate de sodium. Le choix de cet électrolyte présente plusieurs avantages : l'ion SO_4^{--} permet la passivation du fer, contrairement à l'ion Cl^- par exemple, et ne forme pratiquement pas de complexes avec le cuivre.

Les solutions sont préparées à partir d'eau distillée sur permanganate de potassium acidifié pour oxyder les impuretés organiques, puis baryte pour neutraliser l'acidité résultant du passage précédent. L'opération est répétée deux fois, l'eau est donc distillée 4 fois. Cette opération est rendue nécessaire par la très haute pureté de l'électrolyte exigée par les mesures de capacité de couche double (45)(46). Le sulfate de sodium est un produit "MERCK Suprapur", de même que l'acide sulfurique ou la soude utilisés pour ajuster le pH.

3) Montages expérimentaux.

A) Mesure du potentiel d'immersion.

La mesure est réalisée à l'aide d'un oscilloscope cathodique à enregistrement photographique. De cette façon, la mesure du potentiel à l'immersion est immédiate, et l'évolution est ensuite enregistrée photographiquement pendant quelques secondes.

B) Tracé des courbes I = f (E).

a) Cellule de mesure.

Elle est représentée à la figure 9. Elle est entièrement en verre PYREX, avec compartiment anodique et cathodique séparés. La solution est agitée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, et désaérée à l'azote.

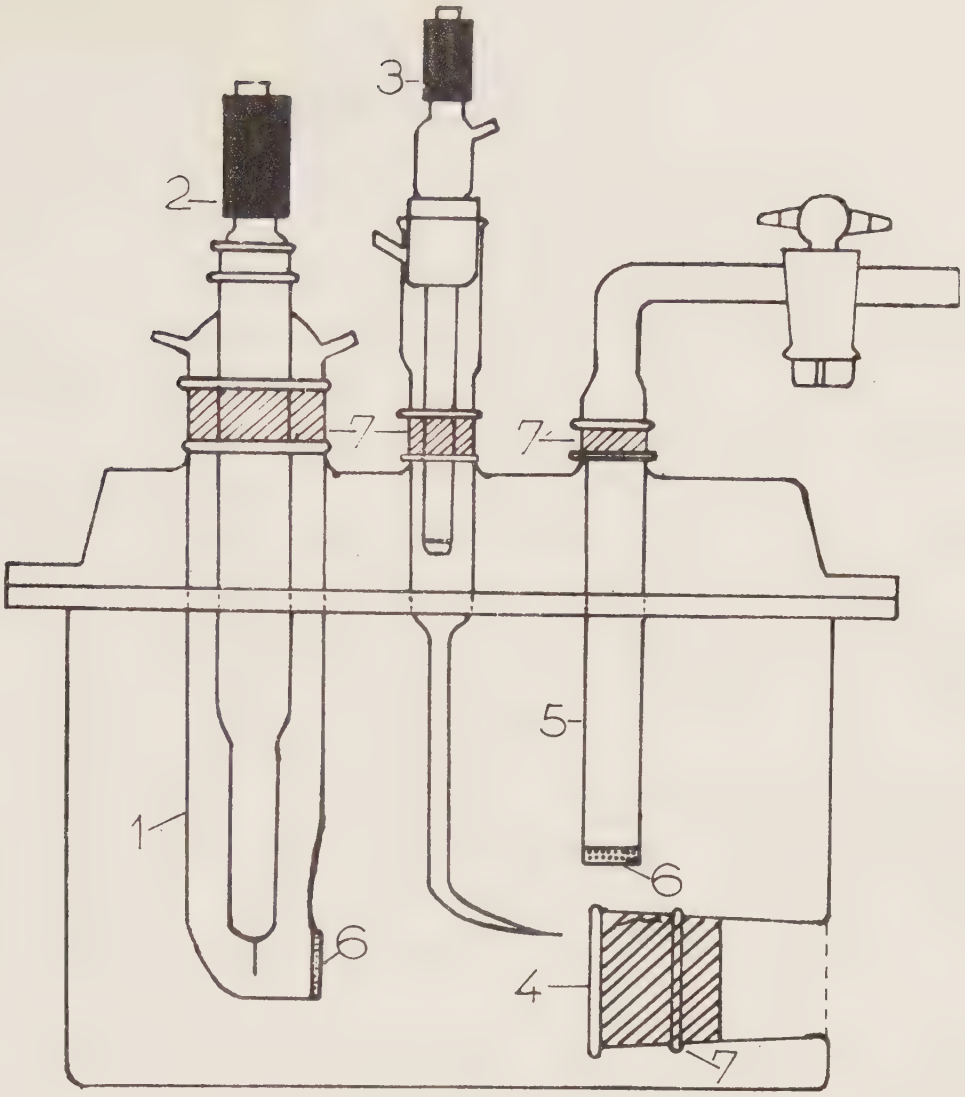


Figure 9 : Cellule de mesure utilisée pour le tracé des courbes intensité-potentiel.

1 : Compartiment isolé.

2 : électrode de platine.

3 : électrode de référence.

4 : échantillon.

5 : arrivée de gaz neutre.

6 : verres frittés.

7 : rodages normalisés.

b) Appareillage de mesure.

L'appareillage est un groupe potentiodynamique comprenant :

- Un potentiostat TACUSSEL type PRT 10, asservi par un moteur permettant de faire varier linéairement le potentiel en fonction du temps.
- Un millivoltmètre électronique TACUSSEL à forte impédance d'entrée.
- Un enregistreur GRAPHISPOT.

C) Tracé des courbes de capacité différentielle.

a) Cellule de mesure.

Elle est représentée à la figure 10. Le corps de cellule en verre PYREX est à double paroi, permettant de thermostater la cellule à $\pm$ 0,1ºC. Les robinets sont exempts de graisse afin de ne pas contaminer la solution.

Une électrode de platine en forme de panier sert de contre-électrode. Sa grande surface permet d'en négliger la capacité par rapport à celle de l'échantillon. Le potentiel est imposé entre cette électrode et l'électrode étudiée et mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.* La solution est désaérée à l'aide d'un courant d'hydrogène. La pression du gaz au-dessus de la solution étant sensiblement 1 atmosphère, il est possible d'assimiler l'électrode de platine platiné à une électrode à hydrogène dont le potentiel constant est fonction du pH de la solution. L'hydrogène est purifié par passage à travers une capsule au palladium chauffé vers 600ºC. La solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique recouvert de téflon.

---

* Sauf indication contraire, tous les potentiels seront notés par référence à l'électrode au calomel saturé.

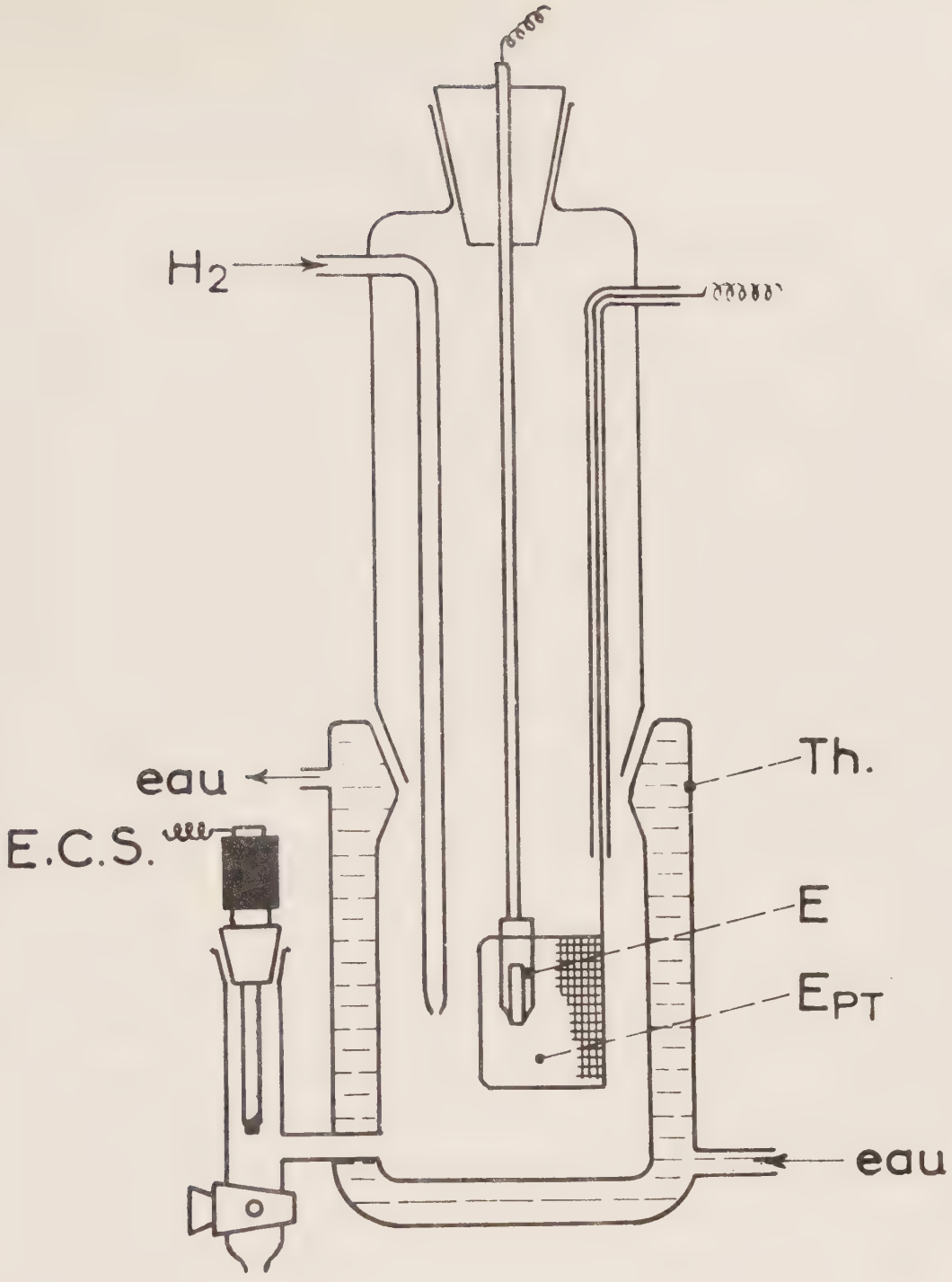


Figure 10 : Cellule de mesure pour le tracé des courbes C f(V).

H_2 : arrivée d'hydrogène.

T_h : enceinte thermostatée.

E : échantillon.

E_{PT} : contre-électrode.

E.C.S. : électrode de référence.

b) Appareillage de mesure.

α. Méthode de mesure au pont d'impédance.

Le circuit de mesure est représenté à la figure 11. Une tension alternative de faible amplitude (15 mV) est surimposée à la tension continue de polarisation, à l'aide d'un générateur basse fréquence RIBET DESJARDINS type 450 A. L'impédance de la cellule est mesurée à l'aide d'un pont d'impédance GENERAL RADIO type 1650 A. Un filtre de fréquence GENERAL RADIO type 1232 A, placé à la sortie du pont, sert en même temps de détecteur de zéro. La polarisation de l'échantillon est assurée par une batterie d'accumulateurs de 12 Volts et un montage potentiométrique. L'ensemble de l'appareillage est étalonné à l'aide de résistances et de capacités AOIP. La précision de la mesure sur R et C est limitée par la sensibilité du pont. Elle est meilleure que 0,1%.

La solution est désaérée 3 heures par un courant d'hydrogène, puis l'échantillon est introduit. Le courant d'hydrogène est maintenu au-dessus de la solution. Lorsque le métal a atteint un potentiel stable, il est polarisé à un potentiel Ep_1 et l'impédance est mesurée en fonction de la fréquence. A cause de la présence d'impuretés résiduelles la capacité diminue légèrement en fonction du temps lors de la première mesure. Si la décroissance est inférieure à 3% après 10 minutes, nous admettons la stabilité de C (23) et continuons les mesures à d'autres fréquences, puis à d'autres potentiels Ep_2, Ep_3, etc... .

β. Méthode de mesure par impulsions rectangulaires.

Nous avons utilisé la méthode mise au point par MAC MULLEN et HACKERMAN (32), et analysée par J. MIELICH (47). On superpose à la tension continue imposée aux bornes de la cellule un courant en créneaux fourni par un générateur de

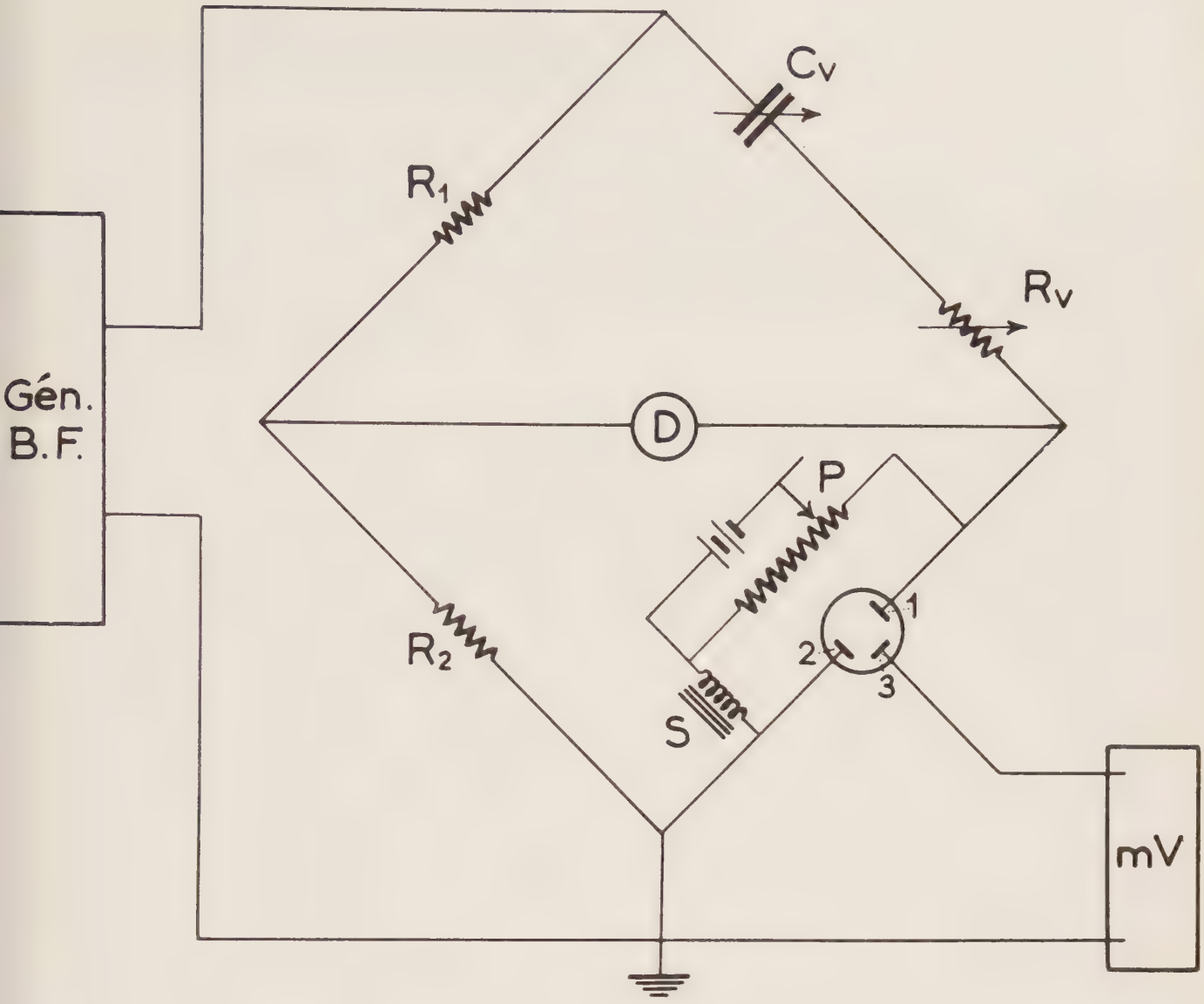


Figure 11 : Circuit de mesure de la capacité différentielle au pont d'impédance.

D : filtre de fréquence et détecteur de zéro.

P : circuit de polarisation de l'échantillon.

S : self de 32H.

1 : contre-électrode de platine platiné.

2 : échantillon.

3 : électrode au calomel saturé.

mV : millivoltmètre électronique.

de fonction HEATHKIT type IG 18.

Le circuit électrique à considérer (Figure 12) se compose du circuit équivalent de la cellule, C-R_p, R_S représentant la résistance de l'électrolyte, et r_S une résistance incorporée dans le circuit et destinée à mesurer le courant i_{pp} la traversant.

La courbe de charge du condensateur est enregistrée sur l'écran d'un oscilloscope bicanon CRC type OCT 749, équipé d'un appareil POLAROID. Nous n'entrerons pas dans le détail de l'analyse d'une telle courbe (Figure 13). Nous donnerons simplement les formules utilisées pour le calcul de C, R_p et R_S (47):

$$R_S = \frac{\Delta E_S}{i_{pp}} \quad \left(i_{pp} = \text{courant circulant à travers } r_S.\right)$$

$$C = \frac{1}{2} \; i_{pp} \; (d\Delta E/dt)^{-1}_{t \to o}$$

et $$R_p = \frac{1}{i_{pp}} \lim (Ec)_{t \to \infty}$$

(Ec= tension aux bornes de C.)

Les quantités E_S, $(d\Delta E/dt)_{t=o}$ et $\lim (EC)_{t \to \infty} = \Delta E_p$ sont mesurées sur la courbe. La quantité i_{pp} est obtenue en mesurant la tension aux bornes de la résistance placée en série dans le circuit, tension que l'on fait apparaître sur l'écran de l'oscilloscope bicourbe.

Le schéma de montage de l'ensemble est représenté à la figure 14. Les mesures effectuées à partir de résistances et de capacités étalonnées indiquent une précision de l'ordre de 10%, nettement moins bonne que lors des mesures au pont d'impédance.

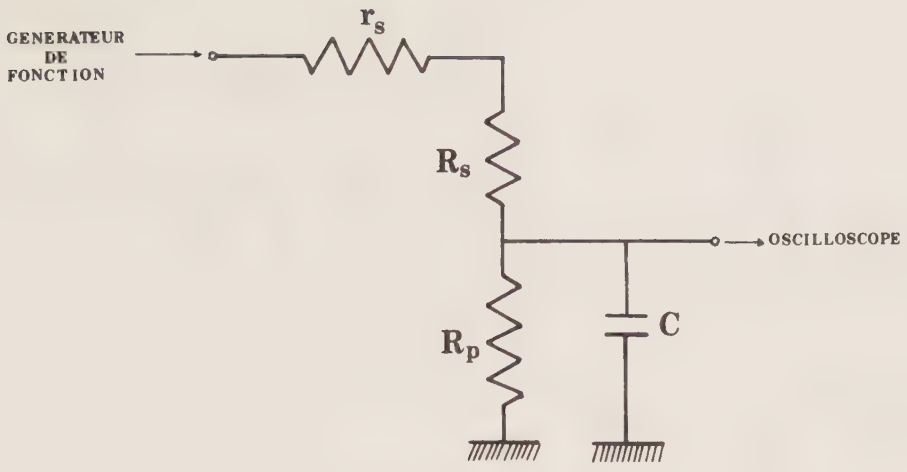


Figure 12 : Circuit électrique équivalent pour la méthode par impulsions.

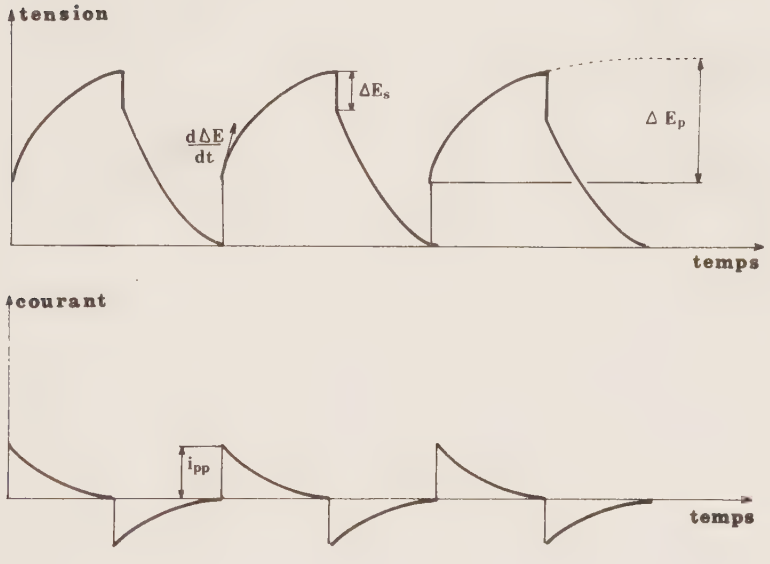


Figure 13 : Allure typique des courbes de charge enregistrées sur l'oscilloscope.

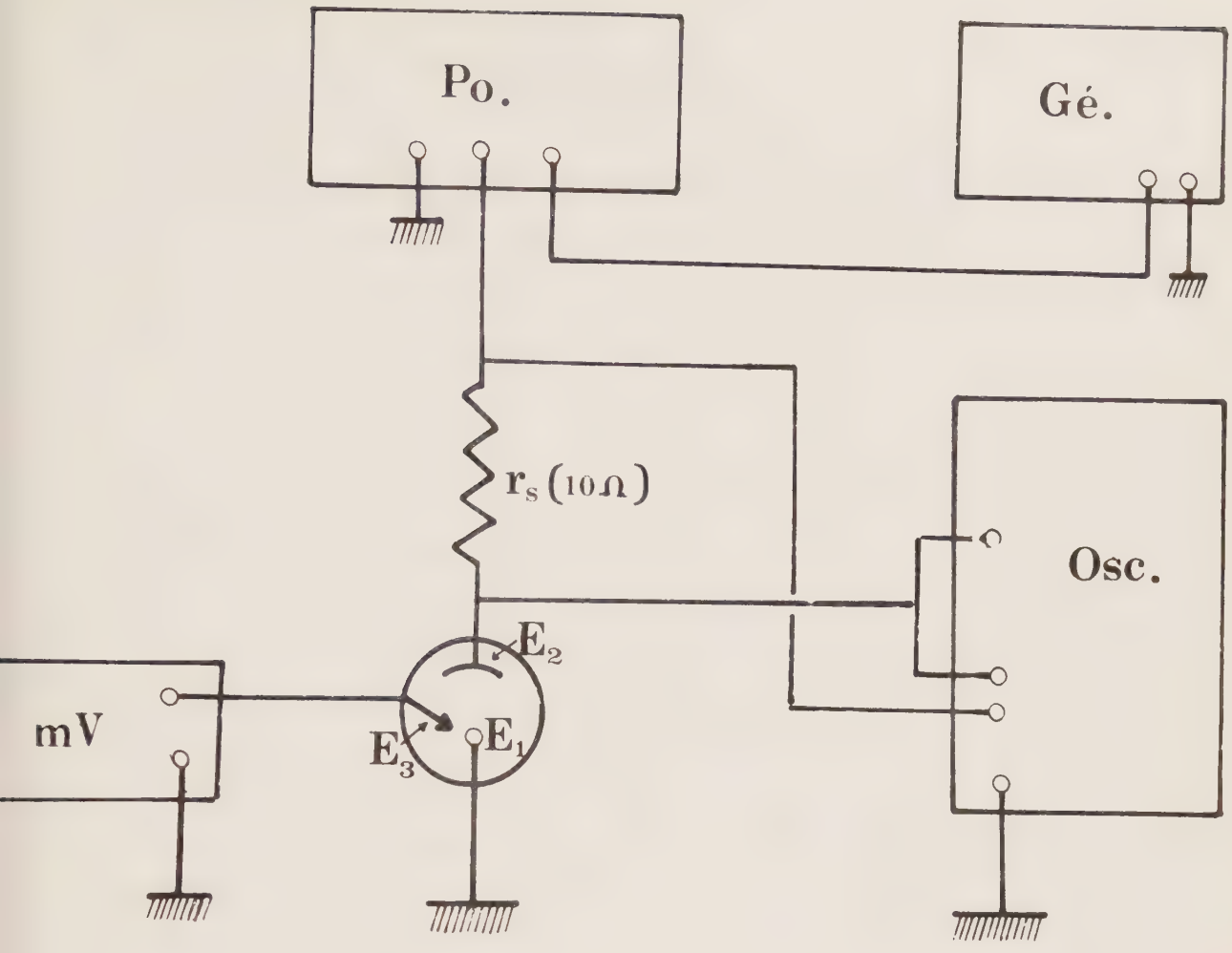


Figure 14 : Circuit de mesure de la capacité différentielle par impulsions.

Po : potentiostat.

Gé : générateur de signaux.

osc : oscilloscope cathodique bicanon.

mV : millivoltmètre électronique.

E_1 : échantillon.

E_2 : contre-électrode.

E_3 : électrode de référence.

- CHAPITRE II -

ETUDE DE L'EFFICACITE ET DU MODE D'ACTION D'UN INHIBITEUR VOLATIL DE LA CORROSION DU FER : LE CARBONATE DE CYCLOHEXYLAMINE.

L'action d'un inhibiteur volatil sur une surface métallique correspond à une véritable "passivation" de cette surface, quelle que soit par ailleurs la nature exacte du mécanisme conduisant à cette "passivation". Il est possible d'étudier électrochimiquement l'efficacité de la protection, donc l'efficacité de l'inhibiteur, en soumettant la surface ainsi passivée à une attaque électrochimique. Nous avons choisi d'examiner dans quelle mesure l'existence d'une couche préadsorbée d'inhibiteur favorisait la passivation anodique du fer dans le sulfate de sodium 0,5 M(48). Nous avons fait varier la durée d'exposition préalable aux vapeurs de l'inhibiteur afin d'obtenir des renseignements relatifs au mode d'action de celui-ci, que nous avons précisé par ailleurs à l'aide d'expériences complémentaires, notamment grâce au tracé des courbes électrocapillaires.

I . CONDITIONS EXPERIMENTALES ET MODE OPERATOIRE.

1) Conditions expérimentales.

Nous avons choisi d'étudier l'action du carbonate de cyclohexylamine (C.C.A.) sur le fer. Il s'agit en réalité du nom commercial du sel de cyclohexylammonium de l'acide cyclohexane carbamique. C'est une poudre blanche dont la tension de vapeur est de 10^{-3} Torr. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool éthylique. Nous l'avons utilisé sous cette dernière forme pour l'inhibition préalable du fer, car

les résultats obtenus sont alors plus reproductibles. Les courbes électrochimiques ont été tracées dans une solution aqueuse de sulfate de sodium 0,5M additionnée de C.C.A.

Les échantillons de fer ARMCO enrobés dans la résine sont polis successivement aux papiers 2, 1, 0, 000, puis nettoyés aux ultrasons dans l'eau distillée, avant utilisation.

2) Mode opératoire.

Chaque échantillon est suspendu pendant une durée déterminée dans une enceinte hermétique de 200 cm^3 contenant la solution inhibitrice alcool éthylique-carbonate de cyclohexylamine à 50g/l. Après cette inhibition préalable, l'échantillon est retiré et placé immédiatement dans la cellule expérimentale dans laquelle est alors introduit l'électrolyte.

Lorsque le potentiel de l'échantillon en circuit ouvert est stable, on trace la courbe potentiocinétique intensité-potentiel du fer, le potentiel se déroulant à la vitesse de 1000 mV/heure. La stabilité du potentiel est atteinte d'autant plus rapidement que l'inhibition est importante, après 5 à 15 minutes en moyenne.

II . RESULTATS.

1) Influence de la concentration d'inhibiteur dans la solution de Na_2SO_4 0,5M.

Les courbes ont été tracées pour différentes concentrations d'inhibiteur dans la solution de sulfate de sodium, d'une part, et, pour chaque concentration en solution,

l'échantillon a été soumis à une inhibition préalable pendant des temps compris entre 0 et 100 heures.

Le tableau III présente les résultats obtenus. On constate d'abord que le traitement préliminaire du fer par les vapeurs de C.C.A. n'est efficace que si la solution de sulfate contient elle-même de l'inhibiteur. La raison en est sans doute que la barrière établie par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du fer ne résiste pas à l'action des ions corrosifs SO_4^{--} en l'absence d'inhibiteur en solution. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison de l'évolution du potentiel de deux échantillons ayant subi le même traitement préalable aux vapeurs de l'inhibiteur pendant 16 heures et placés dans deux solutions différentes, l'une étant du sulfate de sodium 0,5M et l'autre cette même solution additionnée de 3g/l de C.C.A. . On constate (Figure 15)que le potentiel de départ est le même pour les deux échantillons, mais dans la solution contenant l'inhibiteur, l'amplitude de l'évolution est moindre que dans la solution ne contenant pas d'inhibiteur. Dans cette dernière solution, la couche adsorbée est éliminée puisque le potentiel final est à peu près le même que celui d'un échantillon n'ayant subi aucune inhibition préalable.

On remarque d'autre part que, même après une inhibition préalable de longue durée, la concentration de l'inhibiteur dans la solution a une certaine influence sur la facilité de la passivation (Tableau III). Il est probable que dès l'immersion de l'échantillon dans la solution, les points faibles de la couche "passivante" sont attaqués par les ions SO_4^{--}. Une concentration importante d'inhibiteur "colmate" immédiatement les brèches ainsi formées.

Concentration de l'inhibiteur en solution.	Durée de maintien préalable dans la vapeur inhibitrice	$E_{départ}$ mV	$E_{diss.}$ mV	$i_{max.}$ mA	E sommet du pic mV
0	0	-450	-600	>75	
	16 h.	-430	-600	>75	
3 g/l.	0	-410	-525	75	+300
	16 h.	-300	-500	48	+150
	90 h.	-370	-450	33	0
4 g/l.	0	-480	-510	40	+50
	16 h.	-295	-555	18	-40
	48 h.	-270	-470	5,1	-50
	60 h.	-250	-420	0,6	-100
8 g/l.	0	-480	-470	4,6	-50
	20 h.	-360	-440	2,5	-50
	96 h.	-230	-400	0,24	0

Tableau III

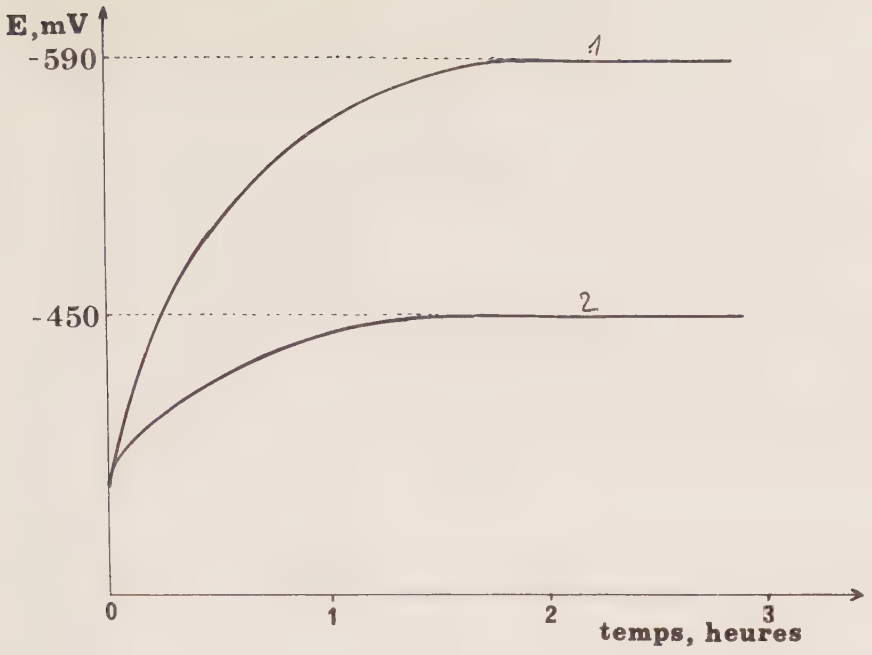


Figure 15 : Evolution du potentiel de corrosion du fer après inhibition préalable.

Courbe 1 : Na_2SO_4 0,5M/l.

Courbe 2 : Na_2SO_4 0,5M/l + 3g/l de C.C.A.

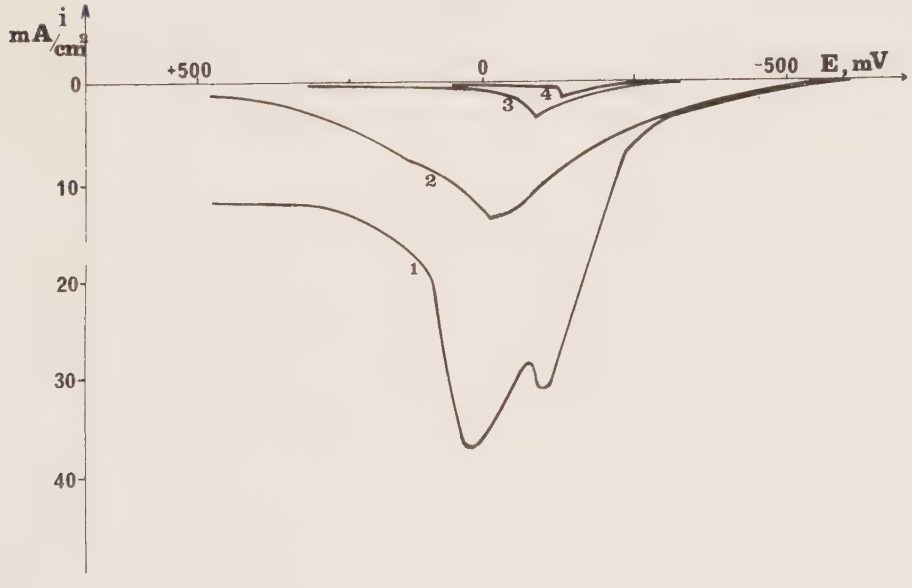


Figure 16 : Courbes anodiques i = f(E) du fer dans une solution de Na_2SO_4 0,5M/l + C.C.A. - 4g/l.

Courbe 1 : sans inhibition préalable.

Courbe 2 : après 16 heures d'inhibition préalable.

Courbe 3 : après 48 heures d'inhibition préalable.

Courbe 4 : après 60 heures d'inhibition préalable.

Ces considérations nous amènent à conclure que la concentration optimale d'inhibiteur en solution est une concentration moyenne (4g/l) pour laquelle l'effet inhibiteur de la couche préadsorbée n'est pas éliminé par une agressivité trop forte de la solution, ni masqué par une concentration trop importante d'inhibiteur dans cette solution.

2) Influence du temps d'inhibition préalable.

Pour une concentration donnée d'inhibiteur en solution, nous avons mesuré, en fonction du temps d'inhibition préalable, l'intensité et le potentiel du pic de passivation, valeurs caractéristiques de l'aptitude de l'échantillon à se passiver. La durée croissante de l'exposition aux vapeurs inhibitrices provoque une diminution très importante de l'intensité correspondant au sommet du pic, et un décalage du potentiel de ce pic vers des valeurs moins nobles.(Figure 16).

Nous avons comparé l'action préalable de l'inhibiteur en phase vapeur à celle du même inhibiteur, mais en phase liquide. Pour cela, au lieu d'exposer préalablement le métal à la phase vapeur inhibitrice pendant une durée déterminée, nous l'avons immergé, pendant la même durée, dans la solution alcoolique de C.C.A. . La courbe anodique tracée après traitement est semblable à celle obtenue lorsqu'on ne fait subir aucun traitement préalable à l'échantillon . (Figure 17).

III . INTERPRETATION.

Les résultats que nous venons de donner montrent que ce n'est pas le C.C.A. lui-même qui agit en phase

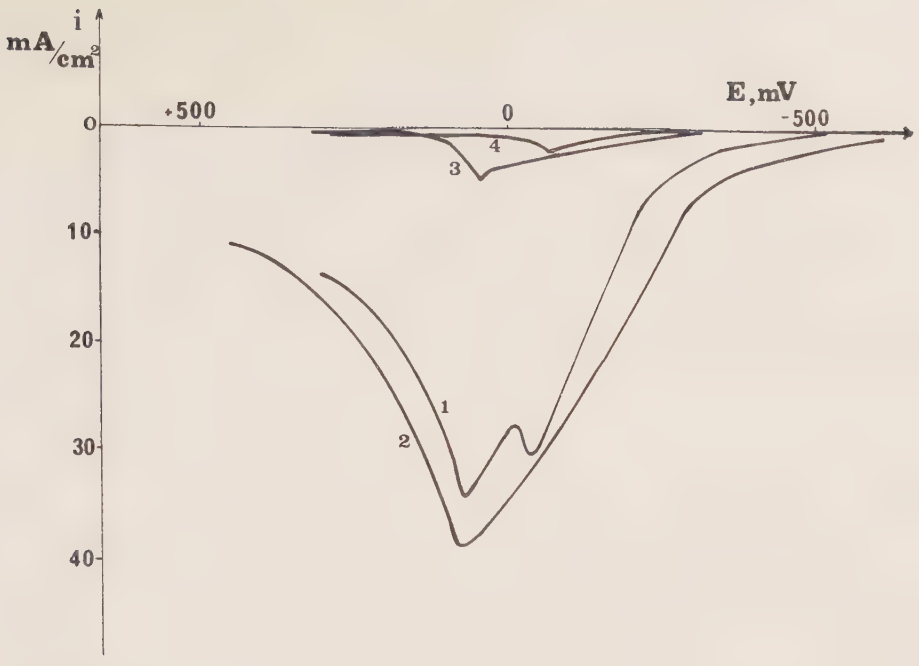


Figure 17 : Courbes anodiques i = f(E) du fer dans Na_2SO_4 0,5M/l + 4g/l de C.C.A. après différents traitements.
Courbe 1 : sans inhibition préalable.
Courbe 2 : après 48 heures d'immersion préalable dans une solution alcoolique de C.C.A.
Courbe 3 : après 48 heures d'immersion préalable dans la cyclohexylamine.
Courbe 4 : après 48 heures d'inhibition préalable aux vapeurs de C.C.A.

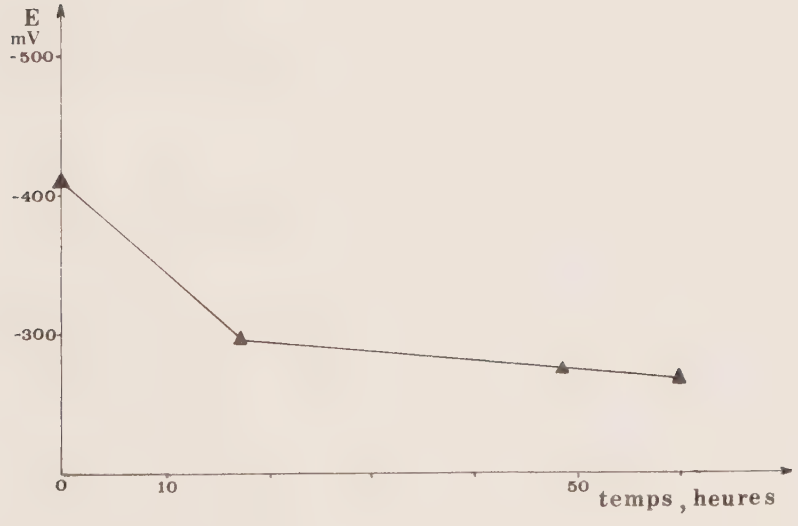
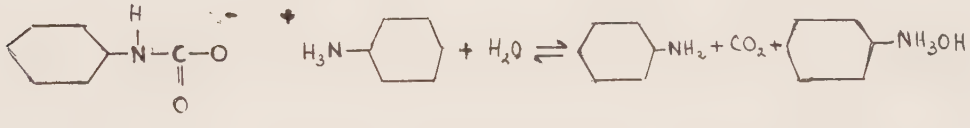


Figure 18 : Evolution du potentiel instantané du fer après immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,5M/l + 4g/l de C.C.A. en fonction de la durée d'inhibition préalable.

vapeur, mais un ou plusieurs de ses produits de dissociation. En effet, l'inhibition préalable dans la solution alcoolique ne donne aucun résultat, ce qui indique que le produit non dissocié n'a pratiquement aucune action sur le fer.

Nous avons pu mettre en évidence la dissociation du C.C.A. en phase aqueuse et en phase vapeur.

- En phase aqueuse, nous avons utilisé la méthode d'extraction à l'éther pour isoler le composé amine. Après élimination de l'éther, nous avons pu caractériser cette amine comme étant la cyclohexylamine, grâce à l'examen en spectroscopie infra-rouge du produit isolé. Un dosage quantitatif montre d'autre part que le composé se trouve dissocié dans la proportion de 0,5 mole de cyclohexylamine pour 1 mole de C.C.A. . La réaction de dissociation peut s'écrire :



- En phase vapeur, l'utilisation de la méthode chromatographique a permis l'identification de la cyclohexylamine et du CO_2 ; l'essai a été effectué avec un chromatographe à catharomètre équipé, pour l'analyse des composés organiques, d'une colonne de carbowax 20 M (longueur 3m - gaz porteur : argon - température = 90ºC), et pour l'analyse des gaz permanents d'une colonne de silicagel (longueur 1,50m - gaz porteur : argon - température = 80ºC).

Le résultat ainsi mis en évidence permet d'écrire la réaction de dissociation du C.C.A. en phase vapeur:

Le carbonate de cyclohexylamine est donc dissocié, soit par hydrolyse dans la vapeur, soit par décomposition thermique, et c'est essentiellement la cyclohexylamine, plus active, qui agit comme inhibiteur à la surface métallique. L'inhibition préalable dans une solution de cyclohexylamine confirme cette hypothèse : après 48 heures d'un tel traitement, l'échantillon se comporte de la même façon qu'après 48 heures d'inhibition aux vapeurs de C.C.A. (Figure 17).

Il faut enfin remarquer que l'adsorption intervenant dans le processus d'inhibition en phase vapeur doit mettre en jeu des forces de liaison suffisamment importantes pour que la pellicule formée soit résistante en solution corrosive, même si celle-ci contient de l'inhibiteur. Ce processus doit être lent, puisque après 100 heures de traitement préalable, on observe encore une diminution de l'intensité du pic de passivation. D'autre part, le potentiel de l'échantillon au moment où on l'immerge dans la solution est également une mesure de la façon dont l'inhibiteur a réagi à la surface. Ce potentiel est à peu près indépendant de la concentration de l'inhibiteur dans la solution, et ne dépend que de la durée de l'exposition préalable aux vapeurs de C.C.A. lorsque celle-ci augmente (Figure 18). L'adsorption entre inhibiteur et surface métallique est donc essentiellement de type chimique.

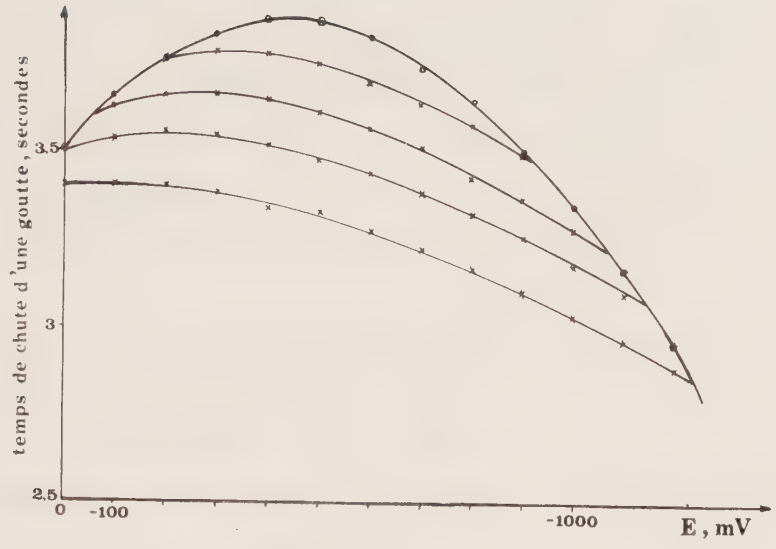
IV . COURBES ELECTROCAPILLAIRES.

Afin de compléter l'étude de l'inhibiteur, nous avons utilisé la méthode polarographique (polarographe RADIOMETER type PO_4) pour tracer les courbes électrocapillaires du C.C.A. dans le sulfate de sodium 0,5M. Comme le C.C.A. se dissocie partiellement en solution sous forme de cyclohexylamine, nous avons également tracé les courbes électrocapillaires de la cyclohexylamine. Le pH de la solution de Na_2SO_4 a été fixé à 12, afin que l'interprétation des résultats ne soit pas rendue plus difficile par une variation de pH due à l'addition de C.C.A. ou de cyclohexylamine.

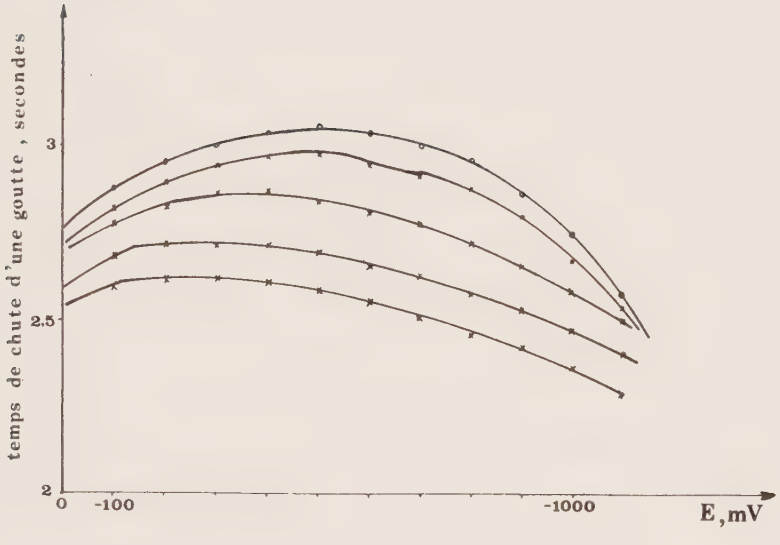
La comparaison des résultats obtenus indique que le comportement des deux composés vis-à-vis de l'adsorption sur la goutte de mercure n'est pas le même. La cyclohexylamine abaisse nettement la branche cathodique de la courbe (Figure 19a) alors que le C.C.A. en affecte l'ensemble, tout en ayant une action plus importante sur la partie cathodique.(Figure 19b).

Ceci confirme que si le C.C.A. se dissocie en solution aqueuse à l'état de cyclohexylamine, cette dissociation n'est que partielle, puisque l'action sur la goutte de mercure du produit de dissociation et de la substance d'origine n'est pas la même .

En ce qui concerne l'action inhibitrice des deux composés en solution, on se trouve en présence d'une contradiction apparente : alors que les courbes électrocapillaires indiquent dans les deux cas une inhibition préférentiellement cathodique, l'examen des courbes courant-potentiel et des variations des potentiels de corrosion montre au contraire que le C.C.A. est plutôt du type anodique. En effet,



(a)



(b)

Figure 19 : courbes électrocapillaires de la cyclohexylamine (a) et du C.C.A. (b) dans Na_2SO_4 0,5M/l à pH 12.

après addition d'inhibiteur, le potentiel de corrosion se trouve déplacé vers des valeurs plus nobles, ce qui indique une inhibition anodique. Les courbes courant-potentiel montrent de leur côté que les réactions cathodiques sont peu affectées, alors que la polarisation anodique se trouve nettement augmentée par l'addition d'inhibiteur.

Ces résultats permettent de conclure que si l'inhibiteur s'adsorbe physiquement aux cathodes du fer, cette adsorption n'est responsable que partiellement de l'inhibition, et qu'il faut envisager une adsorption chimique de la substance aux anodes du métal, adsorption que l'on ne peut déceler sur la goutte de mercure.

CONCLUSIONS.

Nous avons utilisé la propriété qu'a le fer de se passiver dans le sulfate de sodium pour la mise au point d'une méthode électrochimique d'étude d'un inhibiteur volatil. L'aptitude à la passivation, déduite des courbes courant-potentiel anodiques, s'est trouvée renforcée par l'adsorption préalable d'inhibiteur à la surface du métal. L'efficacité de la protection est fonction du temps de préinhibition aux vapeurs, et elle n'atteint sa valeur maximale qu'après une centaine d'heures.

Les résultats trouvés nous ont amené d'autre part à quelques considérations théoriques concernant le mode d'action de l'inhibiteur. Nous avons pu démontrer en particulier que la partie active du C.C.A. est la cyclohexylamine qui se trouve libérée par dissociation du composé de départ, soit dans la vapeur, soit en solution aqueuse. Pratiquement, l'emploi de la cyclohexylamine comme inhibiteur volatil peut être envisagé dans quelques cas particuliers(10)

mais est à rejeter dans la majorité des cas, ceci pour deux raisons essentielles : sa tension de vapeur trop élevée, mais aussi le fait qu'après une certaine durée, de l'ordre d'une semaine, d'exposition aux vapeurs de cyclohexylamine, on a enregistré une perte totale du pouvoir protecteur de l'amine, allant même jusqu'à une accélération de la corrosion (8). Dans une étude de l'adsorption du C.C.A. sur microélectrode de platine, MINDOWICZ (49) remarque que le comportement du C.C.A. et de la cyclohexylamine pure vis-à-vis du platine est semblable dans les premiers instants seulement, et se différencie ensuite nettement. Ces deux dernières remarques prouvent donc, d'autre part, que si la cyclohexylamine est bien l'élément actif du C.C.A., l'étude de celui-ci ne peut se ramener simplement à celle de l'amine. Ce point a fait l'objet d'une partie de nos recherches, et les résultats en sont présentés dans le 5ème chapitre.

- CHAPITRE III -

ETUDE PAR LA MESURE DE LA CAPACITE DE COUCHE DOUBLE DU COMPORTEMENT DU CUIVRE DANS DES SOLUTIONS à pH 1,2 et à pH 12.

Le choix d'une double étude, en milieu acide, puis basique répond à deux préoccupations différentes :

- En milieu acide, l'étude a été menée dans le but de pouvoir comparer nos résultats avec ceux déjà obtenus sur le cuivre. En effet, pour ce métal comme pour la plupart des métaux solides, les études de couche double ont été effectuées dans des solutions acides.

- Dans le but d'étudier ensuite l'action du carbonate de cyclohexylamine sur le cuivre, nous avons été amené à choisir un milieu tamponné à pH 12, afin d'éviter toute variation de pH lors de l'addition d'inhibiteur à la solution de sulfate de sodium.

C'est dans ce même souci d'élimination de l'effet de pH que nous avons dû renoncer à mener cette étude sur le fer. Les mesures que nous avons effectuées sur le fer de zone fondue en solution de sulfate de sodium 0,1 N indiquent en effet que lorsque le pH de cette solution dépasse 2,5, l'impédance augmente brutalement et atteint des valeurs où toute mesure au pont d'impédance devient impossible, la limite de sensibilité de l'appareil étant alors très rapidement atteinte.

I . COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE EN SOLUTION ACIDE.

1) Méthode expérimentale.

Les courbes électrochimiques ont été tracées dans une solution d'acide sulfurique à pH 1,2 désaérée 12 heures à l'hydrogène. Le potentiel initial de polarisation est le potentiel pris par le cuivre en circuit ouvert dans l'acide. Des potentiels plus cathodiques sont ensuite imposés à l'échantillon.

2) Résultats expérimentaux.

A) Courbes de capacité différentielle du cuivre dans H_2SO_4 pH 1,2.

A titre de comparaison, l'interprétation des résultats a été faite aussi bien par la méthode de GRAHAME que par la méthode ") ". Dans ce dernier cas, les résultats sont donnés à une fréquence de 3000 c/s. La résistance de la solution, mesurée, est de 43Ω.

Le tableau IV donne un exemple des résultats obtenus pour un potentiel de polarisation de -100 mV.

Les courbes de capacité différentielle représentées à la (figure 20), présentent une allure identique quelle que soit la méthode d'interprétation adoptée.

Elles indiquent un minimum à -160 mV. Les théories actuellement admises montrent que ce minimum est très voisin du potentiel de charge nulle, dans le cas d'un métal solide et d'un électrolyte z-z en solution suffisamment diluée (49) (50). Nous admettons que le minimum ainsi déterminé caractérise le potentiel de charge nulle du cuivre.

Fréquence de la tension alternative (cycles/s.)	C lu μF	R lu Ω
300	2,17	83,4
700	2,02	65,1
1000	1,97	59,8
1600	1,90	56,2
2000	1,88	55,1
3000	1,82	52,5
4000	1,74	52,2
C_∞	1,64	
$C_{\text{méthode}\sqrt{}}$ 3000 c/s.	1,65	

Tableau IV

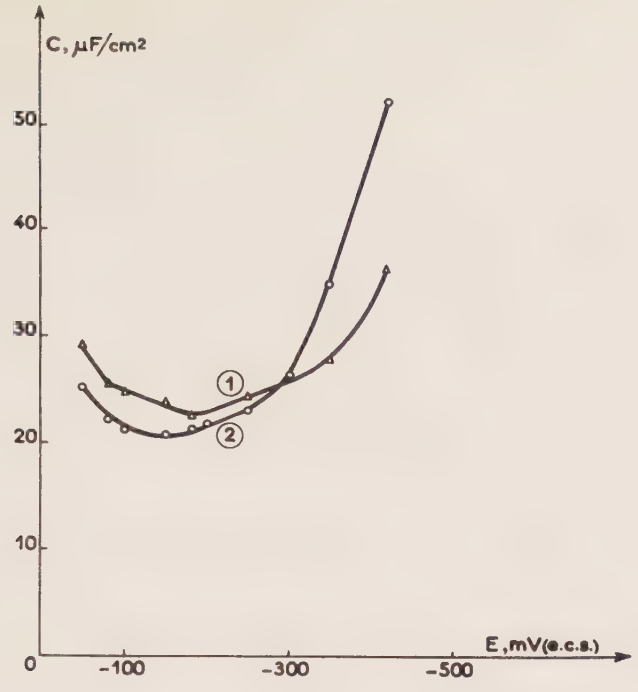


Figure 20 : Courbes de capacité différentielle du cuivre dans H_2SO_4 pH 1,2.
1 : Méthode "$\sqrt{}$".
2 : Méthode de GRAHAME.

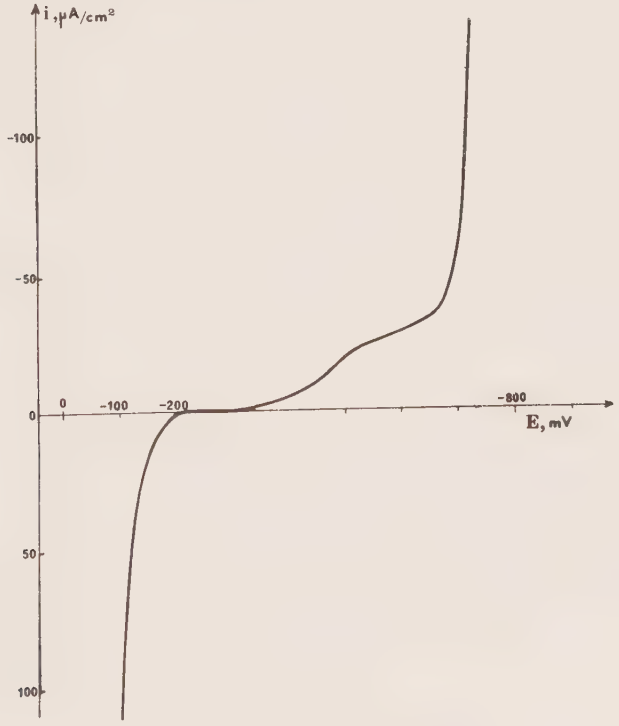


Figure 21 : Courbe intensité-potentiel du cuivre dans H_2SO_4 pH 1,2.

A titre de comparaison, nous indiquons les valeurs trouvées dans des milieux voisins par différents auteurs :

BOCKRIS et CONWAY (31): -260 mV dans H_2SO_4 1N

PEARSON et SCHRADER (32): -260 mV dans H_2SO_4 1N

MAC MULLEN et HACKERMAN (33): -310 mV dans Na_2SO_4N.

La valeur du potentiel de charge nulle (-160 mV) comparée à celle du potentiel en circuit ouvert (-100 mV) indique que le cuivre plongé dans une solution d'acide sulfurique 1,2N porte une charge légèrement positive.

En ce qui concerne la valeur de la capacité de couche double au potentiel de charge nulle, nous avons obtenu :

$C = 20,7 \pm 2,8\ \mu F/cm^2$

PEARSON et SCHRADER ont trouvé (32): $27,9 \pm 2,4\ \mu F$ à 5 KHz.

MAC MULLEN et HACKERMAN (33): $21\ \mu F/cm^2$.

B) Courbes intensité-potentiel. (Figure 21).

Elles ont été tracées dans les mêmes limites de potentiels que les courbes de capacité différentielle. La surtension de la réaction anodique $Cu \longrightarrow Cu^{++} + 2e$ est très faible. Une réaction de réduction intermédiaire intervient vers -350 mV, avant la réduction de l'hydrogène qui se situe vers -550 mV. Il s'agit vraisemblablement de la réduction des ions cuivriques :

$$Cu^{++} \rightleftharpoons Cu + 2e$$

II . COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE EN SOLUTION BASIQUE.

1) Méthode expérimentale.

Les courbes ont été tracées en milieu Na_2SO_4 0,1N à pH 12, désaéré et aéré. Nous avons utilisé une méthode de polarisation cyclique anodique-cathodique ou cathodique-anodique, c'est-à-dire que, l'échantillon étant polarisé initialement à son potentiel en circuit ouvert, on lui fait décrire ensuite un cycle cathodique suivi d'un cycle anodique etc..., ou l'inverse. Cette méthode est rendue nécessaire par la présence initiale d'oxyde à la surface du cuivre.

Les courbes ainsi obtenues sont différentes suivant qu'on a laissé les deux oxydes Cu_2O et CuO se former, ou un seul. Nous examinerons successivement ces deux cas, en comparant pour chacun les résultats obtenus à partir des courbes I = f(V) à ceux obtenus à partir des courbes C =f(V) tracées dans les mêmes conditions.

2) Milieu désaéré.

A) Résultats expérimentaux.

a. Un seul oxyde est présent à la surface

- Courbe I = f(V).

La formation de cet oxyde correspond, sur la courbe anodique, à l'apparition d'un pic d'oxydation dont le sommet se situe à -370 mV (Figure 22). L'intensité du palier de passivation est faible, mais non négligeable par rapport à l'intensité du pic, ce qui indique un pouvoir de protection médiocre du film. Si, après ce cycle anodique,

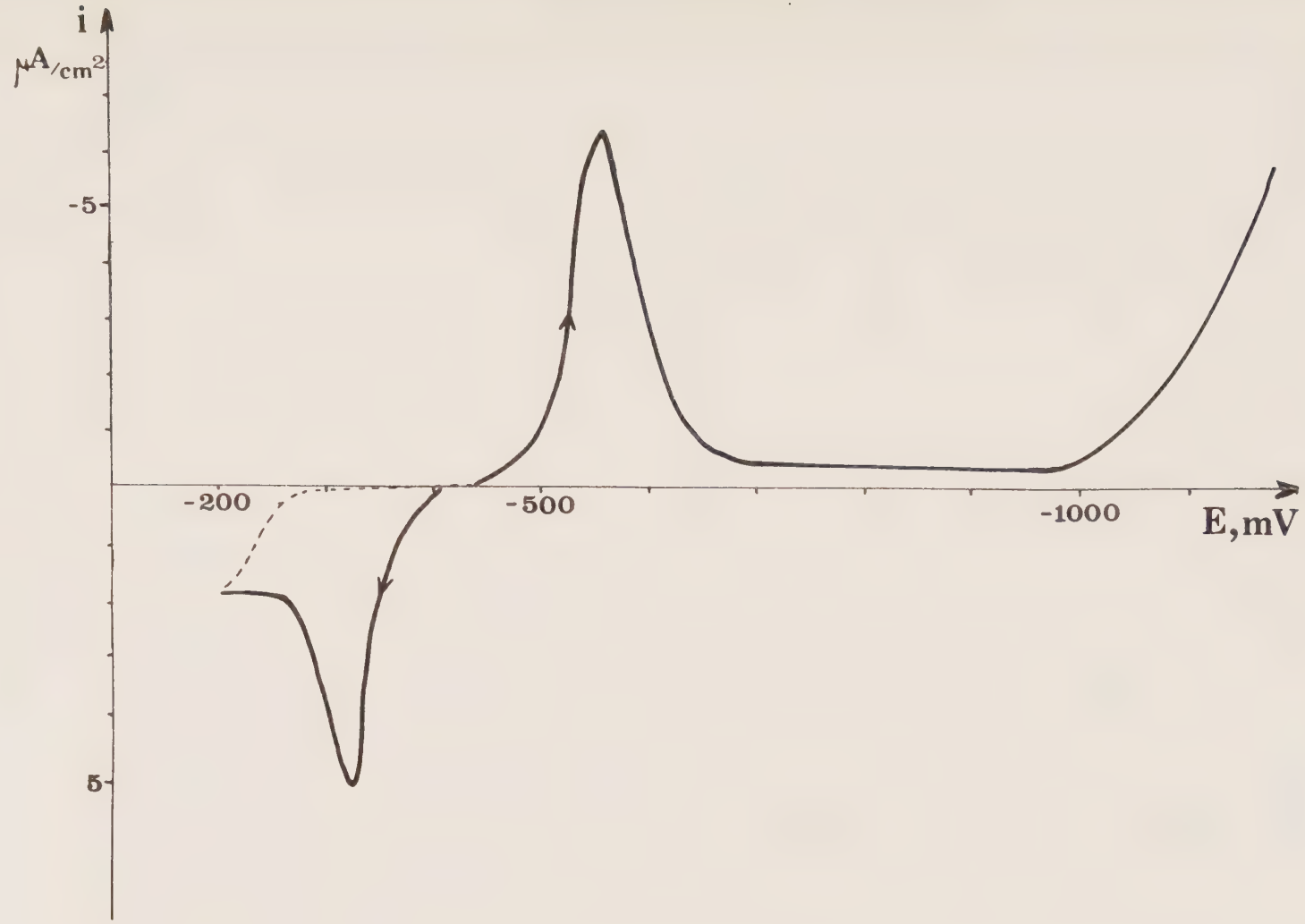


Figure 22 : Courbe intensité-potentiel du cuivre dans Na_2SO_4 pH12. Solution désaérée. Un seul oxyde.

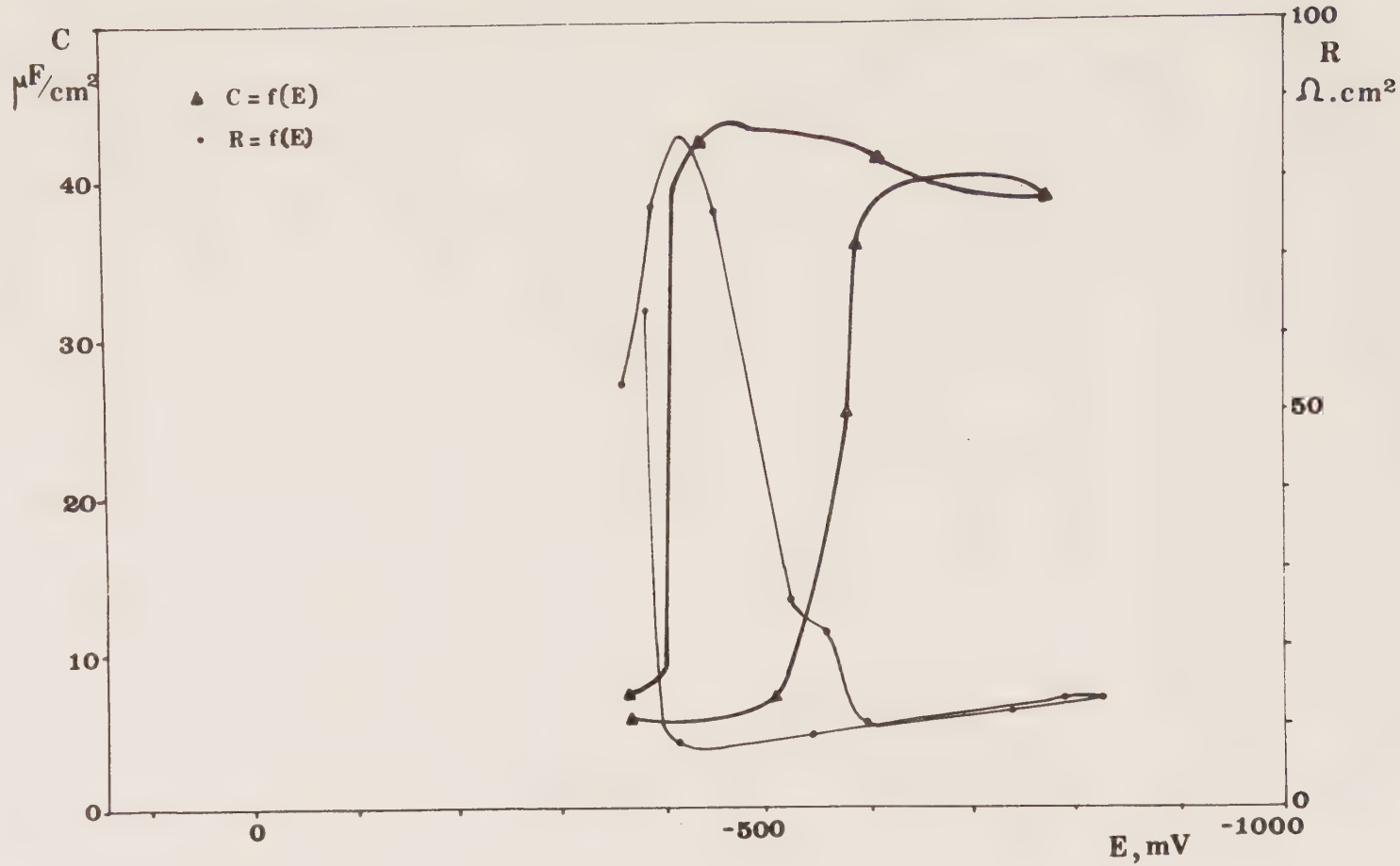


Figure 23 : Courbes capacité différentielle et résistance-potentiel du cuivre en solution Na_2SO_4 pH12. Milieu désaéré. Un seul oxyde.

l'échantillon est soumis à un cycle cathodique, la courbe de réduction cathodique présente les caractéristiques suivantes :

- Un pic de réduction, dont le potentiel est -570 mV.
- La vague de réduction de l'eau, pour laquelle la surtension est élevée. Le potentiel du début de la réaction est -1200 mV.

Il faut remarquer que, si la courbe cathodique est tracée immédiatement après l'immersion de l'échantillon, c'est-à-dire sans cycle anodique préalable, elle présente le même pic cathodique qu'après polarisation anodique, ce qui indique que l'oxyde formé à l'air sur le métal est le même que l'oxyde correspondant au premier pic sur la courbe anodique.

- Courbe C = f(V).

La courbe C = f(V) permet de préciser les résultats trouvés à partir de la courbe potentio-cinétique.

Nous avons effectué les mesures à 1000 c/s, les valeurs de la capacité et de la résistance de couche double, C_d et R_d, étant calculées à partir de la méthode"J".

Comme l'indique la figure 23, la capacité est faible entre le potentiel de corrosion (-350 mV) et -480 mV, potentiel à partir duquel la capacité augmente, le maximum d'évolution étant noté pour -550 mV. A cette valeur correspondant au sommet du pic de réduction cathodique de l'oxyde sur la courbe I = f (V), on peut admettre que la capacité mesurée est effectivement la capacité de couche double du cuivre.

Pour des valeurs encore plus négatives du potentiel, la capacité tend à diminuer légèrement. Lors du cycle anodique en retour, la formation d'oxyde se traduit, à -400 mV, par une diminution brutale de la capacité, qui retrouve sensiblement la valeur qu'elle avait avant réduction.

Les variations de la résistance de couche double ont également été tracées : elles présentent les mêmes discontinuités que les variations de la capacité.

Enfin, nous avons représenté à la figure 24 les courbes montrant l'évolution de la capacité en fonction du temps aux potentiels de réduction et de formation de l'oxyde. Elles indiquent que les équilibres sont atteints très lentement.

b. Deux oxydes présents à la surface.

- Courbe I = f(V).

Si la polarisation anodique du cuivre est prolongée après l'apparition du premier pic décrit ci-dessus, il apparaît un second pic, d'intensité nettement supérieure à celle du précédent, et dont le potentiel est d'environ -50 mV (Figure 25). Ici, l'intensité du palier atteinte après le pic (1,2 $\mu A/cm^2$) est faible par rapport à l'intensité du pic (40 $\mu A/cm^2$) ; la couche sera donc plus protectrice que dans le cas précédent.

La courbe cathodique tracée après ce cycle anodique présente trois pics de réduction ; un premier pic, peu intense (32 $\mu A/cm^2$) à -380 mV, puis deux pics rapprochés à -720 mV et -850 mV, d'intensité beaucoup plus importante (8 $\mu A/cm^2$ et 72 $\mu A/cm^2$ respectivement). Il faut noter qu'aucun de ces pics ne correspond au potentiel du pic unique trouvé dans le cas de la réduction d'un seul oxyde.

- Courbe C = f(V). (Figure 26).

La polarisation de l'échantillon s'effectue suivant un cycle anodique-cathodique. Le potentiel initial de polarisation est le potentiel de corrosion du cuivre, c'est-à-dire un potentiel où existe spontanément la première couche d'oxyde sur le cuivre.

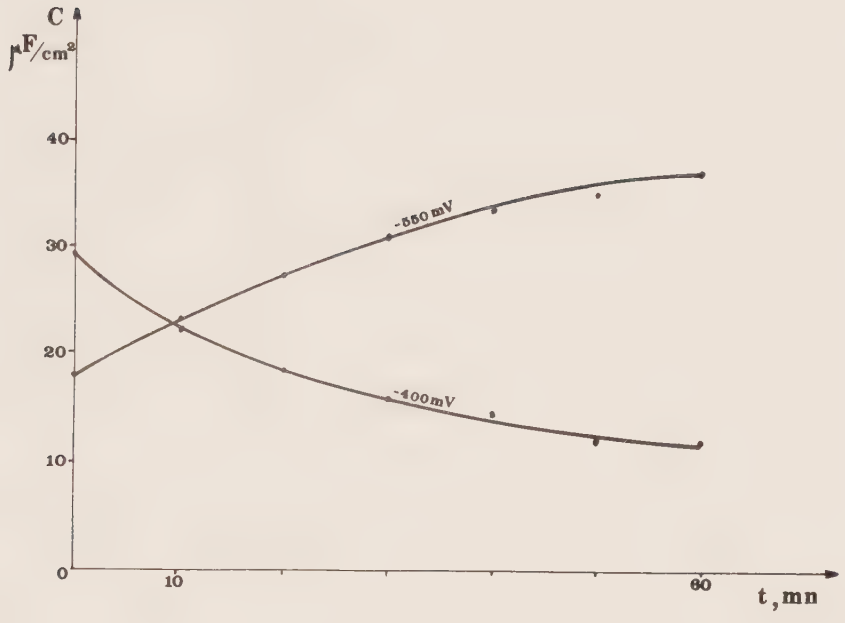


Figure 24 : Evolution de la capacité pendant la formation et la destruction de Cu_2O.

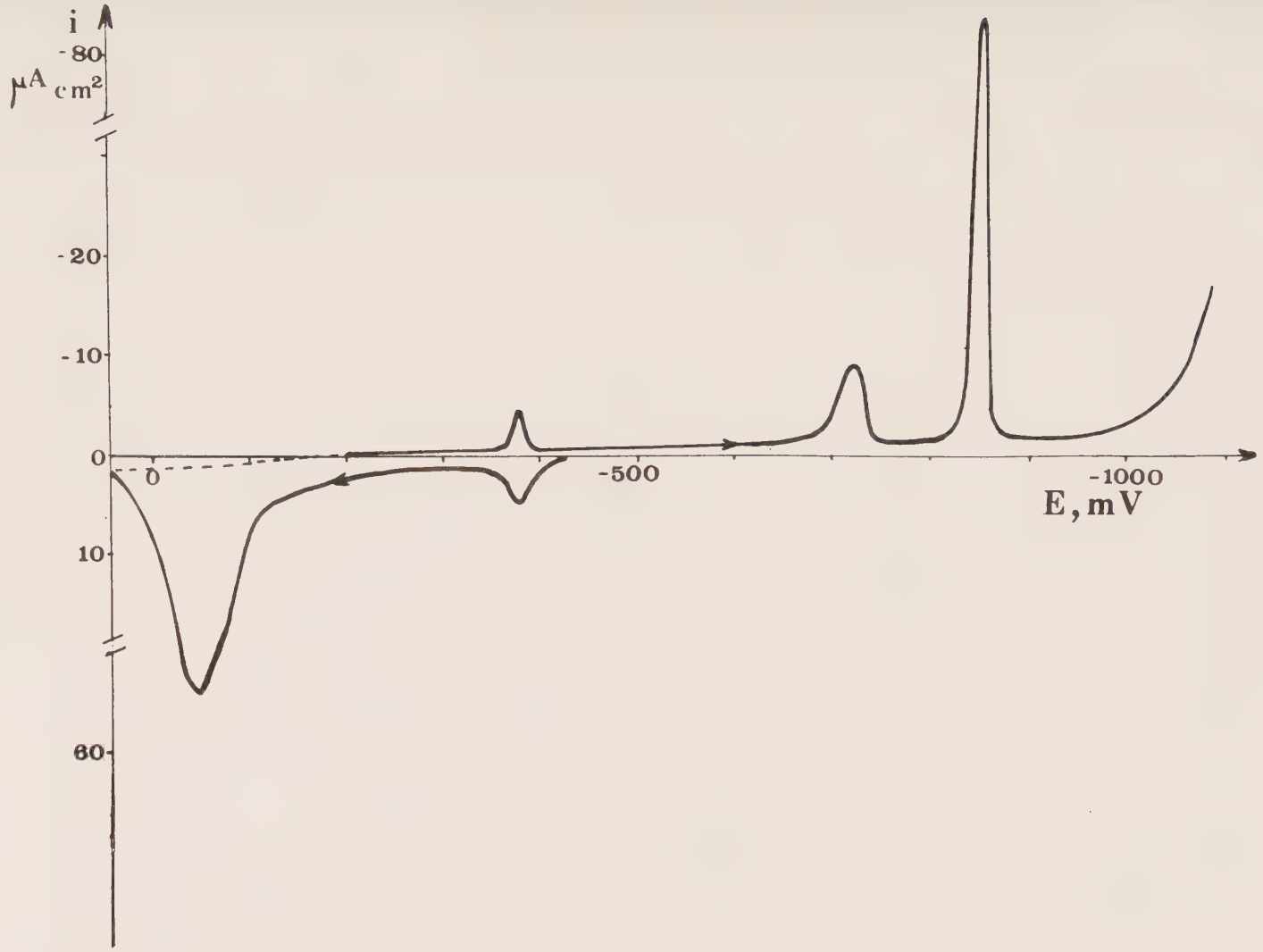


Figure 25 : Courbe intensité-potentiel du cuivre dans Na_2SO_4 pH12. Solution désaérée. Deux oxydes.

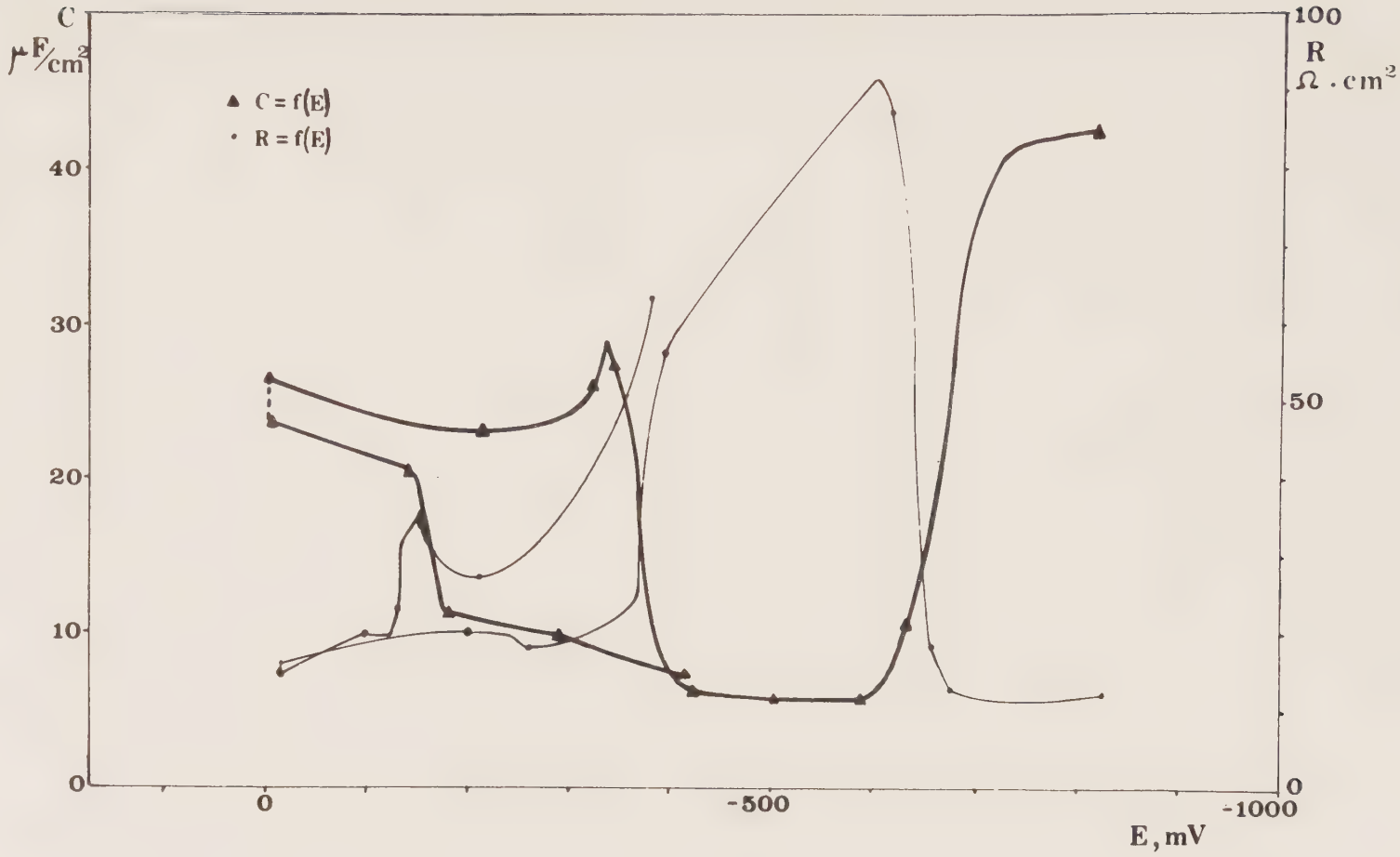


Figure 26 : Courbes capacité différentielle et résistance-potentiel du cuivre en solution Na_2SO_4 pH12. Milieu désaérée. Deux oxydes.

Lors du cycle anodique, la capacité augmente lentement, puis subit une augmentation brutale à -160 mV environ pour reprendre ensuite une progression lente. La polarisation anodique est arrêtée à 0 mV, puis l'échantillon subit un cycle cathodique. La capacité, d'abord décroissante, se stabilise à une valeur élevée à partir de -40 mV, puis diminue brusquement vers -350 mV pour rejoindre la valeur qu'elle avait au départ. On retrouve ensuite la réduction de l'oxyde qui se manifeste, vers -650 mV, par une augmentation très importante de C.

Ici également a été représentée la variation correspondante de la résistance R_d.

B) Interprétation des résultats.

a. Nature des oxydes formés lors de la polarisation anodique.

Les différents travaux effectués sur le comportement du cuivre en milieu alcalin (52)(53)(54)(55) ont démontré que les films formés anodiquement sur le métal sont les oxydes cuivreux Cu_2O, cuivrique CuO, ainsi que l'hydroxyde cuivrique $Cu(OH)_2$. Nous avons vu que l'on peut provoquer sélectivement l'apparition d'un des oxydes, ou des deux. Nous examinerons successivement ces deux cas.

α - Un seul oxyde à la surface.

Lorsqu'un échantillon de cuivre est exposé à l'air ou plongé en solution aqueuse de pH > 4, il se forme à sa surface une couche d'oxyde de cuivre Cu_2O, non stoechiométrique, avec défaut de Cu^+ et excès de O^{--}. Cette couche est compacte, bien que jamais totalement protectrice. Elle croît jusqu'à une épaisseur d'environ 20 Å, après quoi il y a éclatement des régions extérieures et croissance d'une couche poreuse au-dessus de cette couche compacte (56).

Cette couche a été mise en évidence lors de nos expériences. Elle correspond à l'apparition du pic anodique à -370 mV (Figure 22). En effet, le potentiel standard de la réaction :

$$2\ Cu^{+} +_2\ OH^{-} \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O + 2e$$

a été calculé (52) et est donné par la relation :

$$E = -0,361\ V/H_2 + 0,0592\ (14 - pH)$$

ou

$$E = 0,467\ V/H_2 - 0,0592\ pH$$

Au pH de nos expériences, $E = -239\ mV/H_2$, soit environ -480 mV/E.C.S. à 20ºC. Cette valeur est en bon accord avec le potentiel de départ de l'oxydation (-400mV), la différence résultant d'une légère surtension de la réaction.

L'existence de la couche de Cu_2O abaisse considérablement la valeur de la capacité mesurée au pont d'impédance. Ce n'est plus la capacité de couche double à l'interface métal-solution qui est mesurée dans ce cas, mais la somme de deux capacités en série : la capacité du condensateur formé par l'oxyde Cu_2O et la capacité de la couche double à l'interface oxyde-solution.

Le schéma équivalent de l'ensemble peut être représenté par deux impédances en série (Figure 27). Des schémas voisins ont déjà été proposés (57)(58)(59).

$R_{ox}\ C_{ox} = Z_{ox}$ représente l'impédance de l'oxyde

Rd Cd = Zd représente l'impédance de couche double

R_{ox} tient compte de la conductance de Cu_2O.

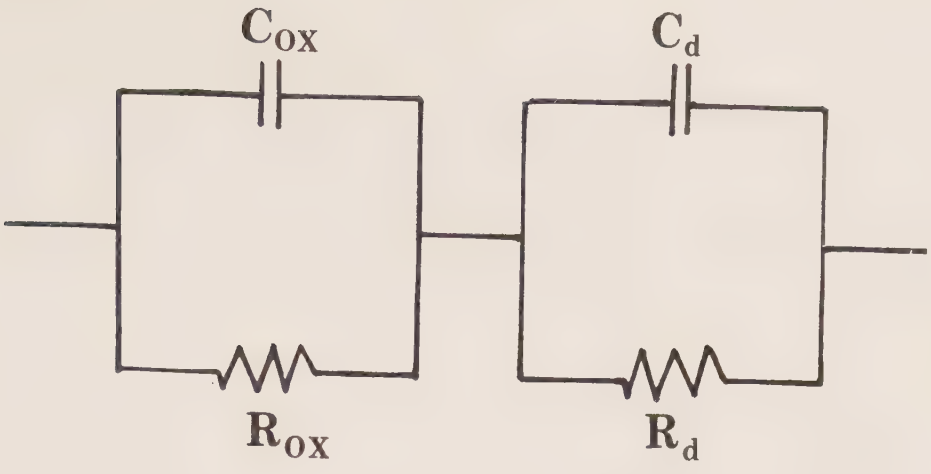


Figure 27 : Schéma équivalent de l'impédance oxyde-solution.

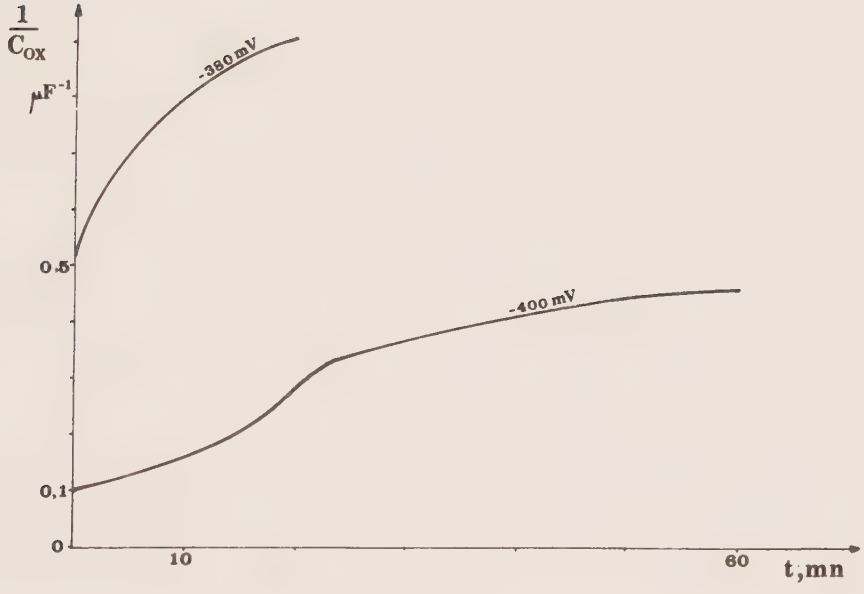


Figure 28 : Cinétique de formation de Cu_2O.

Nous avons utilisé ce schéma pour calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur le cuivre à partir d'un cycle cathodique. Il s'agit donc de la couche résultant de l'oxydation anodique à partir d'une surface nue, et non de celle formée spontanément à l'air.

A -380 mV, potentiel où l'oxyde est entièrement formé, l'impédance de couche double, $R_d - C_d$, peut être assimilée en première approximation à la valeur qu'elle avait sur le cuivre nu. Il est donc possible d'atteindre l'impédance de l'oxyde $R_{ox} - C_{ox}$, à l'aide des relations :

$$\frac{1}{Z_{ox}} = \frac{1}{R_{ox}} + jC_{ox}\omega \; ; \quad \frac{1}{Z_d} = \frac{1}{R_d} + jC_d\omega \; ; \quad \frac{1}{Z_T} = \frac{1}{R_T} + jC_T\omega$$

$$Z_{ox} + Z_d = Z_T$$

Ces relations conduisent, tous calculs faits, aux expressions de R_{ox} et C_{ox} :

$$R_{ox} = \frac{\left[R_T^2C_T(1+R_d^2C_d^2\omega^2) - R_d^2C_d(1+R_T^2C_T^2\omega^2)\right]\omega^2 + \left[R_T(1+R_d^2C_d^2\omega^2) - R_d(1+R_T^2C_T^2\omega^2)\right]^2}{\left[R_T(1+R_d^2C_d^2\omega^2) - R_d(1+R_T^2C_T^2\omega^2)\right](1+R_d^2C_d^2\omega^2)(1+R_T^2C_T^2\omega^2)}$$

$$C_{ox} = \frac{\left[R_T^2C_T(1+R_d^2C_d^2\omega^2) - R_d^2C_d(1+R_T^2C_T^2\omega^2)\right](1+R_d^2C_d^2\omega^2)(1+R_T^2C_T^2\omega^2)}{\left[R_T^2C_T(1+R_d^2C_d^2\omega^2) - R_d^2C_d(1+R_T^2C_T^2\omega^2)\right]\omega^2 + \left[R_T(1+R_d^2C_d^2\omega^2) - R_d(1+R_T^2C_T^2\omega^2)\right]^2}$$

Nous avons obtenu à partir de

$$R_T = 600\,\Omega$$
$$C_T = 0{,}6\ \mu F$$

et

$$R_d = 50\,\Omega$$
$$C_d = 4{,}4\ \mu F$$

les valeurs $C_{ox} = 0,95\ \mu F$

$R_{ox} = 614\ \Omega$

Si on assimile la capacité de l'oxyde à celle d'un condensateur plan :

$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi e} \quad \text{avec } \varepsilon = 10\ (60)$$

on tire $$e = \frac{\varepsilon S}{4\pi C} \quad \text{u.c.g.s.}$$

soit $$e = 11,5\ \text{Å}$$

Ce résultat indique que, lors de l'oxydation anodique, l'épaisseur du film correspond sensiblement à celle de la couche compacte d'oxyde se développant spontanément sur le cuivre. L'épaisseur réelle doit être quelque peu supérieure à la valeur obtenue, car l'estimation de l'aire de la surface du cuivre ne tient pas compte de la rugosité de cette surface.

La formation de la couche d'oxyde n'est pas instantanée, comme l'indique la variation de la capacité mesurée en fonction du temps (Figure 24). Puisqu'il est possible de passer de la valeur de la capacité mesurée à celle de l'épaisseur de la couche, nous avons représenté à la figure 28 les variations de $\frac{1}{C_{ox}}$, quantité proportionnelle à e, en fonction du temps.

Cette courbe permet de rendre compte de la cinétique d'oxydation du cuivre à potentiel imposé. La partie initiale est cependant assez imprécise, car l'épaisseur de la couche d'oxyde est alors très faible, peut-être même cette couche est-elle discontinue, et la relation $Z_T = Z_{ox} + Z_d$ ne peut être appliquée.

Il faut remarquer la durée très importante de formation de la couche d'oxyde, dont l'épaisseur est pourtant très faible. Ceci peut s'expliquer par le fait que le potentiel imposé est très voisin du potentiel de départ de la réaction, et que l'énergie apportée à la réaction est très faible. Cette réaction peut d'ailleurs être accélérée si l'oxydation est interrompue à -400 mV pour être reprise à -380 mV (Figure 28, courbe b).

La cinétique de l'oxydation dépend donc du potentiel de polarisation. Elle est logarithmique si ce potentiel est suffisamment éloigné du potentiel initial d'oxydation (Figure 28, courbe b). S'il en est trop rapproché, la loi de variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec le temps n'est pas simple.

β - Deux oxydes à la surface.

En même temps que la croissance de la couche poreuse d'oxyde cuivreux peut se développer, en milieu aéré, une oxydation des ions Cu^+, probablement dans le film lui-même. Cette réaction ne saurait être rapide, car une oxydation du film de Cu_2O augmente sa non stoechiométrie, donc sa conductance, facilitant la réduction des ions Cu^{++} par le substrat métallique (56). Cependant, la résistance électrique du film croît avec son épaisseur, et, après un certain temps "d'induction", une quantité appréciable de CuO finit par apparaître à la surface.

En milieu suffisamment acide, il y a dissolution de cet oxyde :

$$CuO + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + H_2O$$

En milieu basique, par contre, le CuO est protecteur. Parallèlement à cet oxyde, il y a formation de $Cu(OH)_2$:

$$Cu_2O + 2\ OH^- \rightleftharpoons 2\ CuO + 2e + H_2O$$

et

$$Cu_2O + 2\ OH^- + H_2O \rightleftharpoons 2\ Cu(OH)_2 + 2e$$

- Courbes I = f (V).

En milieu désaéré, l'oxyde ou l'hydroxyde cuivrique ne se forment pas spontanément, et ne peuvent être obtenus que par une polarisation anodique poussée. Ils correspondent alors à l'apparition du second pic enregistré lors des cycles anodiques, pic qui intervient à -50 mV.

Si nous comparons la valeur du potentiel de départ du pic (-200 mV) aux valeurs calculées à partir des relations :

$$E_{Cu_2O,\ CuO} = -0{,}156\ V/H_2 + 0{,}059\ (14 - pH)$$

(formation de CuO).

soit $E_{Cu_2O,\ CuO} = -288$ mV/E.C.S. (2).

et $E_{Cu_2O,\ Cu(OH)_2} = -0{,}087\ V/H_2 + 0{,}059\ (14 - pH)$

(formation de $Cu(OH)_2$).

soit $E_{Cu_2O,\ Cu(OH)_2} = -221$ mV/E.C.S. (3).

nous obtenons, comme dans le cas de la formation de Cu_2O, une concordance satisfaisante, compte tenu d'une légère surtension des réactions.

- Courbes C = f (V).

La formation de chacun des oxydes ne se traduit pas de la même façon sur les courbes C = f(V). Nous avons vu que la formation de Cu_2O entraîne une chute brutale, dès -400 mV,

de la capacité mesurée par rapport à celle du cuivre nu. Au contraire, la formation de CuO est accompagnée, à -160 mV, d'une brusque remontée de la capacité suivie d'une croissance plus lente pour des potentiels très anodiques (Figure 28).

De son côté, la résistance R_d passe par un minimum pour -210 mV, puis,après une légère augmentation, chute brusquement à -160 mV. Si nous comparons ces résultats à ceux des courbes I = f(V) analysées plus haut, nous constatons que :

- L'apparition de CuO à -200 mV est marquée par un changement dans l'évolution de R_d, sans changement caractéristique dans l'évolution de la capacité. Celle-ci continue d'augmenter régulièrement depuis la formation de Cu_2O, ce qui traduit une modification constante de la structure de cet oxyde.

- Entre -210 et -160 mV, où l'oxyde CuO se forme, la résistance augmente. La conductance de CuO est donc plus faible que celle de Cu_2O.

- A -160 mV, les deux quantités C_d et R_d subissent une modification brutale. Celle-ci correspond à la formation de $Cu(OH)_2$, étape que les courbes I = f(V) ne permettaient pas de déceler. La différence entre les potentiels d'apparition de CuO et de $Cu(OH)_2$ (210 - 160 = 50 mV) est effectivement voisine de la différence calculée par l'intermédiaire des relations (2) et (3), 288 - 221 = 67 mV.

- Pour des potentiels supérieurs à -160 mV, la capacité croît lentement. Cette croissance peut s'expliquer par une augmentation de la capacité de couche double due à l'adsorption des anions SO_4^{--}, ou même à la pénétration d'anions

dans le film d'oxyde, comme l'a suggéré HOAR (61).

L'oxydation du cuivre en milieu désaéré conduit donc à la formation de plusieurs oxydes.

L'oxyde de Cu_I se forme spontanément, à l'air ou en solution. Par polarisation anodique, la formation de Cu_2O à partir du cuivre métallique s'accompagne d'un pic d'oxydation sur la courbe I = f(V), et d'une chute brutale de la capacité sur la courbe C = f(V).

L'oxyde et l'hydroxyde de Cu_{II} ne se forment que lors de la polarisation électrochimique du cuivre. La formation de CuO et de $Cu(OH)_2$ à partir de Cu_2O s'accompagnent d'un pic de passivation sur la courbe I = f(V), et d'une remontée sensible de la capacité sur la courbe C = f(V).

b . Interprétation des pics d'intensité des courbes de réduction cathodique.

La formation d'un pic anodique peut être facilement interprétée par l'apparition d'une couche d'oxyde isolant la surface métallique et s'opposant au passage du courant. La même explication ne peut être avancée pour ce qui concerne les pics cathodiques. Dans ce cas, deux hypothèses peuvent être envisagées : ou bien la quantité de substance à réduire est limitée, et la réaction s'arrête quand cette substance est consommée, ou bien l'accumulation des produits de réduction inhibe la réaction.

α - Un seul oxyde à la surface.

L'interprétation du pic est simple : il y a réduction de la couche d'oxyde, et la réduction s'arrête lorsque cette couche a disparu. La disparition totale du film après le pic peut être mise en évidence en ramenant le potentiel à une

valeur inférieure à -400 mV de façon à ne pas oxyder l'échantillon. Une nouvelle polarisation cathodique montre la disparition du pic et de tout courant de réduction (Figure 29).

Nous avons calculé la surtension de la réaction à partir de la valeur obtenue pour le début de réduction, soit -500 mV, et de la valeur théorique calculée auparavant, soit -480 mV. La surtension, de l'ordre de 20 mV, est faible.

La réduction de l'oxyde est également mise en évidence sur la courbe C = f(V), puisque dès -480 mV la valeur de la capacité augmente en fonction du temps (Figure 23). A ce potentiel, la vitesse de réduction est encore faible, alors qu'elle devient maximale à -550 mV.

β - Deux oxydes à la surface.

Des trois potentiels relatifs aux pics cathodiques (-380 mV, -720 mV, -850 mV), aucun ne correspond au potentiel de réduction de Cu_2O (-550 mV) trouvé précédemment.

Pour éclaicir l'origine de ces pics, nous avons d'abord calculé les quantités d'électricité mises en jeu lors de l'oxydation, puis de la réduction, pour chacun des pics, à partir de leur aire. Les valeurs obtenues, qui sont les moyennes calculées à partir de 3 courbes, figurent au tableau V.

La comparaison des chiffres des deux premières colonnes avec ceux des trois dernières montre que la quantité d'électricité mise en jeu lors de l'oxydation du cuivre à l'état de Cu_2O, soit $4,9\ 10^{-3} C/cm^2$ se retrouve sensiblement pour le premier pic de réduction. Ce premier pic peut donc être attribué à la réduction de Cu_2O, alors que les deux suivants seraient relatifs à la réduction de CuO.

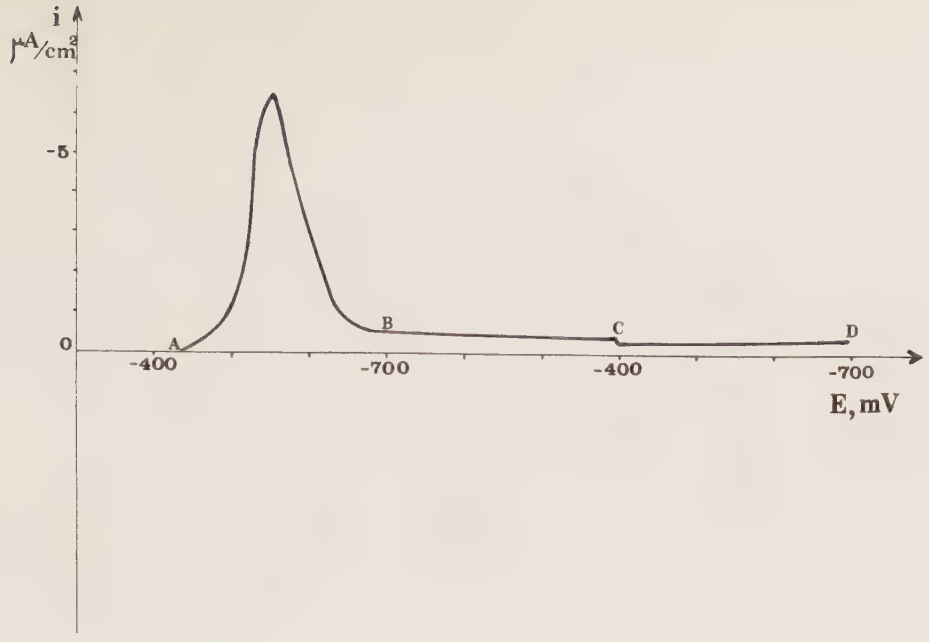


Figure 29 : Cycles de potentiel montrant l'élimination de Cu_2O.

AB : pic de réduction cathodique de Cu_2O.

BC : retour au potentiel de corrosion.

CD : disparition du pic.

q oxydation C/cm²		q réduction C/cm²		
Pic Cu_2O	Pic CuO	1^{er} pic	2^{eme} pic	3^{eme} pic
$4,9.10^{-3}$	$5,8.10^{-2}$	6.10^{-3}	$1,7.10^{-2}$	$3,6.10^{-2}$

Tableau V

Quantités de courant correspondant à l'oxydation et à la réduction de Cu_2O.

C'est à cette conclusion que sont arrivés différents auteurs parmi lesquels EL WAHAB et EL DIN (54), qui estiment que la réduction se fait suivant le processus :

$$Cu_2O \longrightarrow Cu, \text{ puis } CuO \longrightarrow Cu$$

attribuant ainsi une surtension très importante à la réaction de réduction de CuO.

En fait un examen plus attentif de nos résultats ne semble pas confirmer cette hypothèse :

1º) Le sommet du premier pic de réduction se situe à -378 mV, c'est-à-dire à une valeur plus électropositive que le potentiel standard de la réaction de réduction de Cu_2O, qui est -480 mV à pH 12.

2º) L'analyse de la courbe C = f(V) précise le phénomène : portant de 0 mV, où la surface a une capacité assez élevée due à la présence de $Cu(OH)_2$, l'échantillon subit un cycle cathodique (Figure 26). La capacité reste élevée jusqu'à -250 mV environ, potentiel à partir duquel elle croît légèrement avant de s'effondrer vers -350 mV pour retrouver des valeurs caractéristiques de Cu_2O. Ensuite, l'évolution est conforme à ce qui a été trouvé pour Cu_2O, sauf en ce qui concerne le potentiel de réduction, plus négatif.

Nous sommes donc amené à penser que la réduction des deux oxydes se fait dans l'ordre normal, c'est-à-dire :

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu_2O \text{ à } -300 \text{ mV}$$

$$\text{puis } Cu_2O \longrightarrow Cu \text{ à } -600 \text{ mV}.$$

L'apparente inversion des quantités d'électricité correspondant aux deux réactions peut s'expliquer en admettant que la quantité d'électricité mise en jeu lors de l'oxydation à l'état de CuO est utilisée en partie pour l'oxydation du cuivre à l'état de Cu_2O. Il ne se forme donc qu'une couche superficielle de CuO sur un substrat plus important de Cu_2O. Cette hypothèse est confirmée par plusieurs auteurs (51, 62).

Il reste à expliquer l'existence des deux pics de réduction voisins à -720 mV et -850 mV. Nous pensons que la simultanéité d'apparition des deux pics correspond au même état de transition du cuivre, c'est-à-dire à la réduction $Cu^+ \longrightarrow Cu$.

Il est vraisemblable que la réduction de l'oxyde CuO et l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ ne résulte pas uniquement en oxydule Cu_2O, mais qu'il y a également formation de CuOH, dont l'existence est signalée par différents auteurs (63) (64)(65), et qui tend à se transformer rapidement en Cu_2O. Dans nos conditions opératoires, CuOH serait stable et sa réduction correspondrait à l'apparition du premier pic, le second pic se rapportant à la réduction de Cu_2O.

Nous dirons en conclusion que le cuivre en solution suffisamment basique s'attaque peu, car il est immédiatement protégé par une couche de Cu_2O. En l'absence d'oxygène en solution, cette couche reste mince, et le stade ultérieur de l'oxydation du cuivre ne peut être atteint que par polarisation imposée. La couche de CuO - $Cu(OH)_2$ formée est également protectrice, bien que d'épaisseur faible, ce qué permet de mettre en évidence la courbe de réduction cathodique.

Nos hypothèses quant à la succession des composés réduits en surface sont contraires à celles admises jusqu'à présent, mais il semble que l'étude des courbes de capacité différentielle permette de conclure avec certitude.

3) Milieu aéré.

L'apport d'oxygène dissous au milieu corrosif modifie sensiblement le comportement du cuivre. Qualitativement, un échantillon de cuivre immergé pendant quelques heures dans une solution agitée de sulfate de sodium aérée à pH 12 se recouvre d'une couche rougeâtre alors que le même métal garde son aspect métallique dans une solution exempte d'oxygène. La vitesse de croissance des couches d'oxyde, ainsi que leur épaisseur finale, sont donc très différentes.

A) Technique expérimentale.

Nous avons mené l'étude dans les mêmes conditions que dans le cas d'un milieu désaéré. La concentration de l'oxygène dissous est de 7,5 mg/litre, soit la concentration en équilibre avec l'oxygène atmosphérique.

Nous avons été amené à utiliser la méthode par impulsions pour la mesure de la capacité de couche double, les valeurs enregistrées dépassant fréquemment les limites de sensibilité du pont d'impédance.

B) Résultats expérimentaux.

Les courbes i = f(V) anodiques présentent un seul pic d'oxydation, dont le sommet est situé à -50 mV environ. Le courant de passivation relatif au pic est inférieur à 5 $\mu A/cm^2$. La couche formée est donc très isolante.

Les courbes cathodiques tracées après ce cycle anodique présentent d'abord un pic de faible amplitude à -400 mV, puis une vague de réduction importante vers -500 mV, enfin un second pic très intense à -850 mV (Figure 30a). La courbe retour vers des potentiels anodiques présente cette même vague qui se prolonge jusqu'à -350 mV.

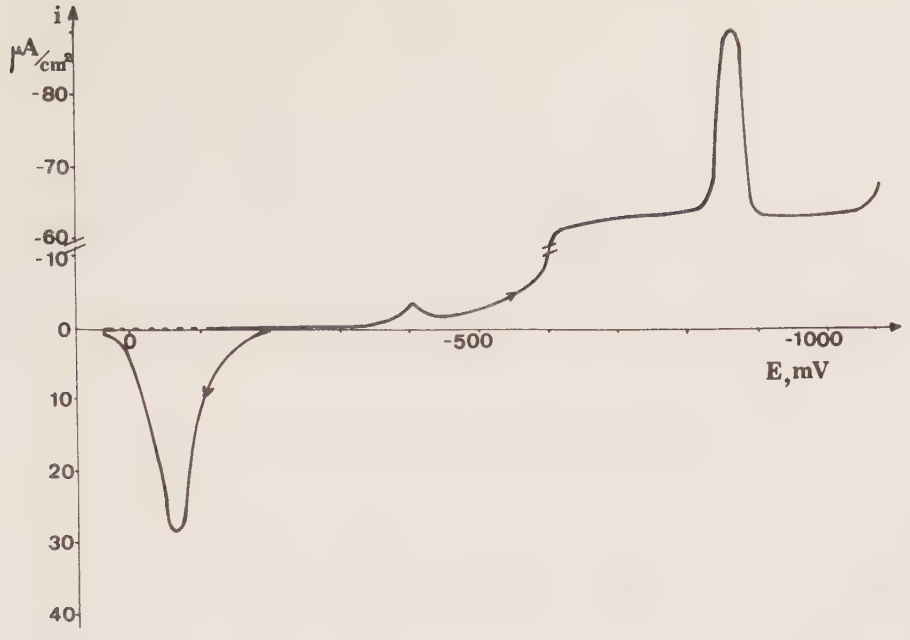


Figure 30 a : Courbe intensité-potentiel du cuivre en solution Na_2SO_4 pH12. Solution aérée. Cycle anodique, puis cathodique.

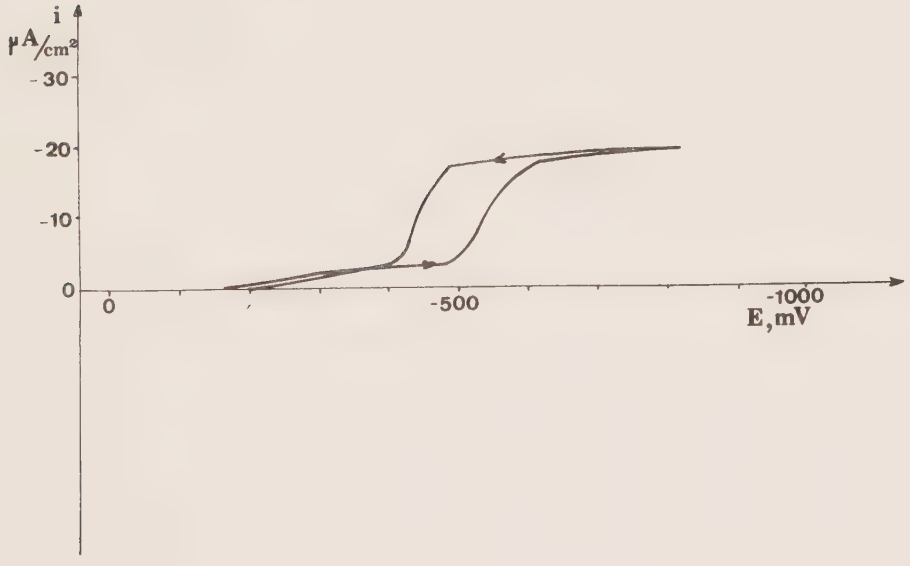


Figure 30 b : Courbe cathodique intensité-potentiel du cuivre en solution Na_2SO_4 pH12. Solution aérée. Courbe tracée après immersion du cuivre.

L'allure de la courbe C = f(V) est représentée à la figure 31. L'échantillon de cuivre a subi, à partir de son potentiel de corrosion, un cycle cathodique jusqu'à réduction de l'oxyde, puis un cycle anodique jusqu'à formation de l'oxyde, puis un nouveau cycle cathodique.

C) Interprétation des résultats.

Alors qu'en l'absence d'oxygène, seule une couche de Cu_2O pouvait se développer spontanément à la surface du cuivre, en milieu aéré cette couche de Cu_2O peut elle-même être oxydée superficiellement à l'état de CuO ou $Cu(OH)_2$, suivant la réaction

$$\frac{1}{2}\ Cu_2O + \frac{1}{4}\ O_2 \longrightarrow CuO$$

La formation de CuO est mise en évidence par l'anoblissement du potentiel de corrosion, qui passe de -370 mV en milieu désaéré à -180 mV en milieu aéré, valeur décalée vers le potentiel du couple Cu_2O, CuO.

$$E_{Cu_2O,\ CuO} = -288 \text{ mV à pH 12.}$$

D'autre part, le potentiel du pic d'oxydation (-50 mV) coïncide avec celui correspondant à la formation de CuO en milieu désaéré. Il y a donc, dès -220 mV, formation de Cu_2O et de CuO + $Cu(OH)_2$, la couche d'oxyde finalement obtenue ayant une structure comparable à celle d'une solution solide, avec une composition voisine de CuO du côté de la solution et Cu_2O du côté du métal de base, comme le suggère MILEY (62).

La courbe C = f(V), tracée dans ces conditions à partir d'une surface exempte d'oxyde, présente effectivement une diminution importante de la capacité à partir de -220 mV (Figure 31).

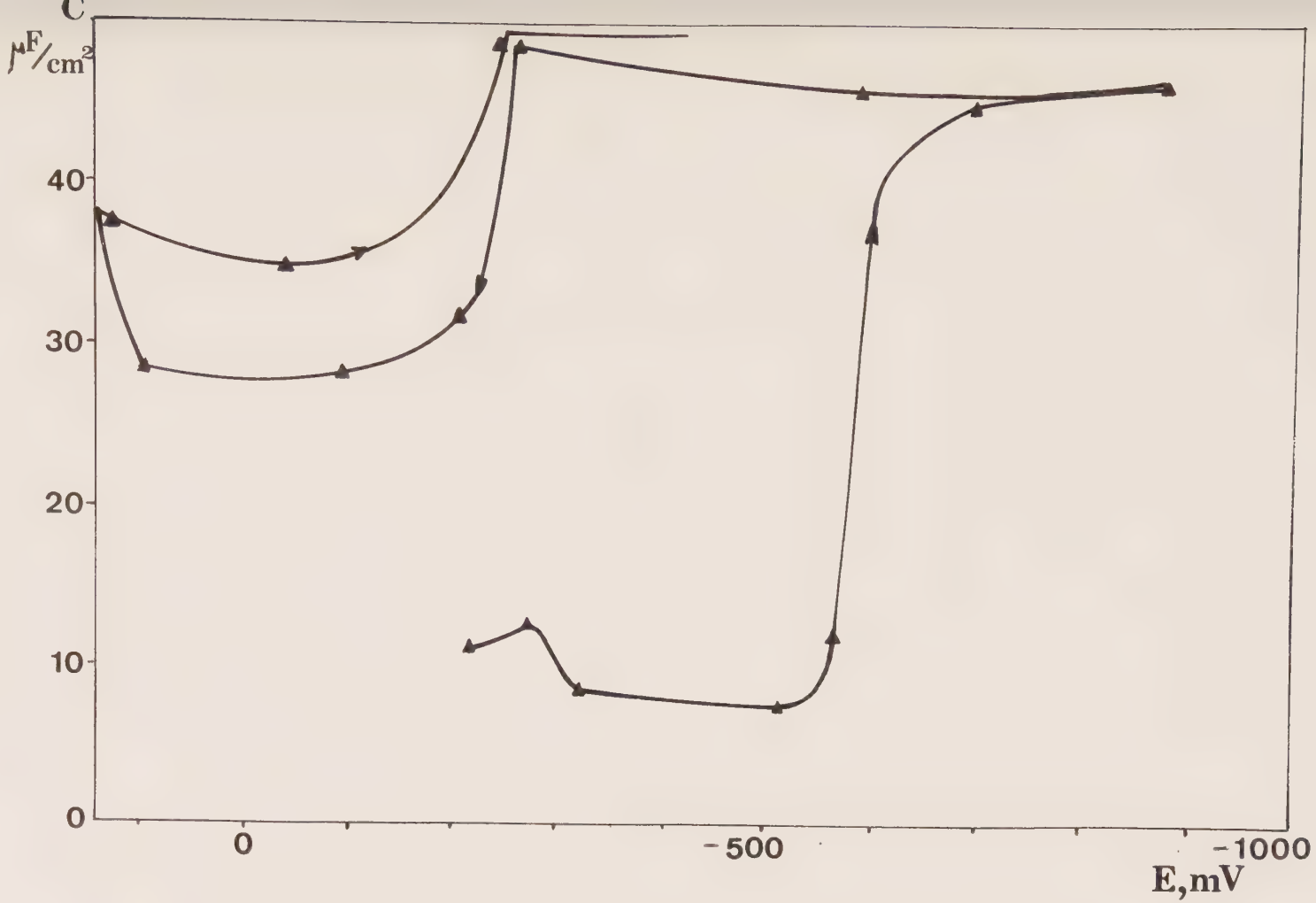


Figure 31 : Courbe capacité différentielle-potentiel du cuivre dans Na_2SO_4 pH12. Solution aérée.

Il faut enfin remarquer que la quantité d'électricité relative au pic, soit 2,5 10^{-2} C/cm^2, est moins importante que celle mise en jeu lors de la formation de CuO en solution aérée. La formation de l'oxyde supérieur est donc facilitée par la présence d'oxygène en solution.

Dans l'analyse des courbes de réduction cathodique, nous distinguerons le cas où cette réduction intervient après un cycle d'oxydation anodique, et celui où elle a lieu simplement après immersion du cuivre dans la solution.

a) Cycle cathodique seul. (Figures 30b et 31)

La vague de réduction débutant à -500 mV est la somme de deux vagues superposées :

- Celle correspondant à la réduction de Cu_2O, mise en évidence sur la courbe C = f(V).

- Celle correspondant à la réduction de l'oxygène à l'état de HO_2^-.

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons OH^- + HO_2^- \quad E_B = -76 \text{ mV/H}_2$$

Comme dans le cas de l'or (22), la réduction de l'oxygène est inhibée par la présence de l'oxyde Cu_2O, puisque la vague de réduction sur la courbe retour se prolonge jusqu'à -350 mV.

La vague de réduction très faible, peu décelable sur la courbe I = f(V), apparaît parfaitement sur la courbe C = f(V) où la capacité chute vers -300 mV, chute dont le potentiel est identique à celui de la réduction $CuO \longrightarrow Cu_2O$ en milieu désaéré. Ici, la quantité de CuO formée après immersion du cuivre est faible, ce qui explique la très faible amplitude de l'intensité de réduction sur la courbe I = f(V).

b) Cycle anodique suivi d'un cycle cathodique.

L'analyse du cycle cathodique est simple si l'on procède par analogie avec les courbes obtenues dans les cas précédents :

- le pic de réduction situé à -400 mV correspond à la réaction CuO ou $Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu_2O$.

- la vague de réduction située à -500 mV est celle de l'oxygène.

- La vague de réduction de Cu_2O se trouve déplacée, comme en milieu désaéré, vers -850 mV, où l'on retrouve un pic de réduction très important. Ce pic disparaît d'ailleurs si l'échantillon subit le cycle suivant :

-700 mV, -850 mV (pic), -900 mV
puis -900 mV à -700mV (réduction de l'oxyde)
puis à nouveau -700 mV, -850 mV (plus de pic), -900 mV.

Nous avons vu que la formation d'oxyde se traduit par l'apparition à la surface du cuivre d'une couche rouge-brun, couleur caractéristique de l'oxyde Cu_2O. Nous avons constaté la disparition de cette couche après réduction cathodique à -850 mV. Cette disparition n'est pas immédiate et n'a lieu qu'une heure ou plus après la polarisation, l'échantillon étant ensuite laissé en circuit ouvert.

Cela indique que la couche réduite à -850 mV est essentiellement la couche voisine du métal, sa destruction entraînant ultérieurement celle de l'oxyde dont elle était le support.

CONCLUSION.

Le cuivre en solution de sulfate de sodium 0,1 N à pH 12 se trouve protégé par la formation d'une couche d'oxyde. Cette couche est, soit de l'oxyde cuivreux seul si la solution est exempte d'oxygène, soit un mélange d'oxyde cuivreux et d'une faible quantité d'oxyde cuivrique si la solution contient de l'oxygène. Dans ce dernier cas, la vitesse d'attaque du métal n'est pas négligeable, et elle se traduit par l'apparition, après quelques heures, d'une couche poreuse d'oxyde à la surface du cuivre.

- CHAPITRE IV -

INFLUENCE DE DEUX COMPOSES ORGANIQUES SUR LA REACTIVITE DU CUIVRE DANS DES SOLUTIONS DE Na_2SO_4 à pH 1,2 et à pH 12.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le cuivre s'attaque peu en milieu basique désaéré, un peu plus en milieu basique aéré ou acide désaéré. D'une manière générale, le cuivre, à cause de sa position dans la classification électrochimique, n'est pas un métal très corrodable. Sa vitesse de dissolution devient cependant importante lorsque le milieu est oxydant : HNO_3 (66) ou H_2SO_4 concentré pour les milieux acides, milieux neutres contenant des ions oxydants tels Cu^{++}, Fe^{+++} (67) etc..., ou solutions basiques très oxygénées. La formation de complexes en milieu ammoniacal, avec les ions CN^- etc... (68) accélère également la corrosion du cuivre.

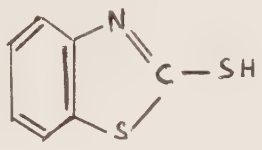
Il résulte de ce qui précède que, si l'utilisation d'inhibiteurs pour la corrosion du cuivre est moins indispensable que dans le cas du fer par exemple, il existe cependant de nombreux cas particuliers pour lesquels la vulnérabilité du métal justifie une mise au point et une étude de tels composés.

C'est ainsi par exemple que des problèmes peuvent se poser pour la protection d'installations où voisinent le fer et le cuivre, au cas où l'emploi d'inhibiteur pour protéger le fer est nécessaire. L'inhibiteur utilisé pourra être inefficace vis-à-vis du cuivre, auquel cas il faudra peut-être ajouter un inhibiteur spécifique du cuivre, ou bien l'inhibiteur utilisé pour le fer accélérera la corrosion du cuivre, et il faudra renoncer à l'utiliser.

Nous nous sommes intéressé à l'étude du comportement du cuivre en présence de mercaptobenzothiazole, inhibiteur spécifique de la corrosion de ce métal, et de cyclohexylamine, inhibiteur de la corrosion du fer au même titre que de nombreuses amines, mais dont l'action vis-à-vis du cuivre n'est pas connue.

I . ETUDE DE LA REACTIVITE DU MERCAPTOBENZOTHIAZOLE VIS-A-VIS DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE A pH 1,2.

Le mercaptobenzothiazole (MBT) est un thioacide dont la formule est :



Il est peu soluble en milieu aqueux, et sa solubilité diminue avec le pH, comme son efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion du cuivre(69).

Notre étude a été menée à pH 1,2, valeur relativement faible pour laquelle le MBT reste cependant actif, et où l'interaction se fait directement entre métal et inhibiteur, et non entre oxyde et inhibiteur.

Considérant que l'adsorption est un stade essentiel du processus d'inhibition, nous nous sommes attaché à étudier essentiellement cet aspect du problème, grâce notamment à l'utilisation de la méthode de mesure de la capacité de couche double à l'interface cuivre-solution.

Avant toute étude sur le cuivre, il était intéressant de déterminer si le MBT pouvait s'adsorber physiquement sur le mercure. Nous avons donc successivement tracé la courbe électrocapillaire du mercure dans une solution d'acide

sulfurique à pH 1,2, puis dans une solution d'acide additionnée de quantités croissantes de MBT. L'addition de MBT ne provoque qu'un affaissement négligeable de la courbe électrocapillaire (Figure 32).

Il n'y a donc pas d'adsorption de type physique de l'inhibiteur sur le mercure, ni par conséquent sur le cuivre.

1) Conditions expérimentales.

Le MBT utilisé dans nos expériences est un produit PROLABO pur. Comme il est très peu soluble dans l'eau, on ne peut en dissoudre des quantités connues. Nous avons procédé de la manière suivante : 0,5g de poudre est versé dans 50 cm^3 d'eau. Après agitation, le mélange est filtré. La solution recueillie contient donc du MBT à saturation, mais à concentration inconnue. Elle constituera notre solution de base.

2) Résultats obtenus à partir des courbes C = f(V).

A) Tracé des courbes.

Les courbes $C = f(\omega^{-\frac{1}{2}})$, puis C = f(E) (méthode de GRAHAME) sont tracées pour des concentrations croissantes de MBT. La concentration maximale est atteinte en ajoutant un peu d'inhibiteur en poudre dans la solution, pour s'assurer de la saturation. Une quantité déterminée de la solution ayant été ajoutée à la solution de base, on mesure immédiatement la capacité au premier potentiel de polarisation (-50 mV en général), en fonction du temps à fréquence constante. Quand la capacité est stable, on fait varier la fréquence pour obtenir la courbe $C = f(\omega^{-\frac{1}{2}})$; la même opération est effectuée pour des potentiels de plus en plus cathodiques.

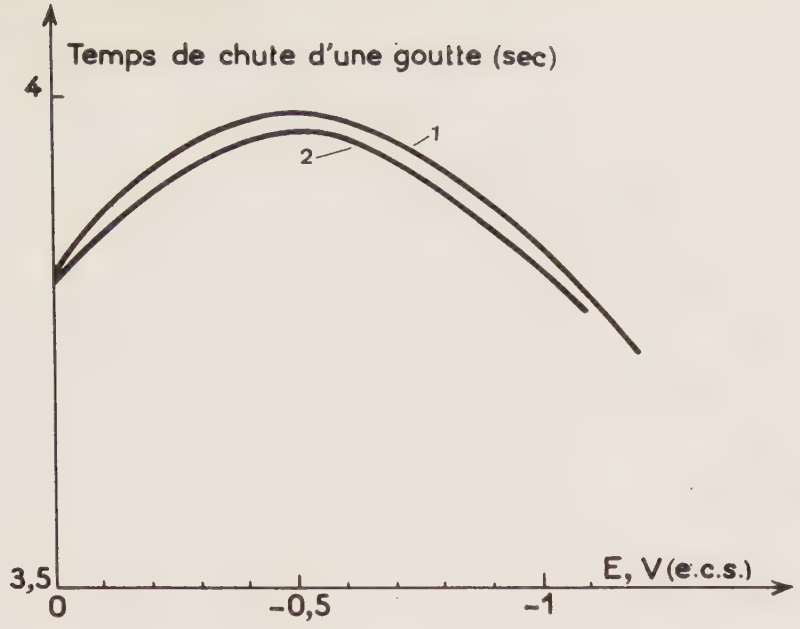


Figure 32 : Courbes électrocapillaires du MBT.

1 : H_2SO_4 pH1,2.

2 : H_2SO_4 + MBT à saturation.

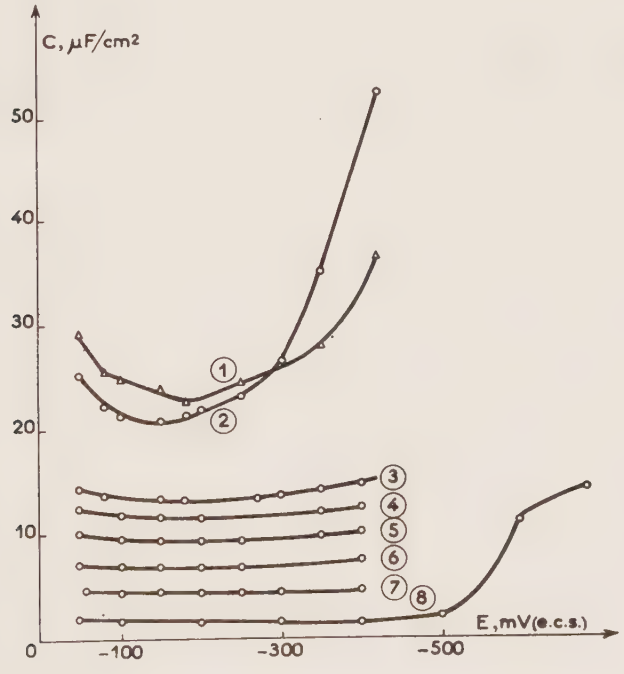


Figure 33 : Courbes capacité différentielle potentiel du MBT .

1-2 H_2SO_4 pH1,2.

3 à 8 : H_2SO_4 pH1,2 + solution de MBT.

3 : 1,5ml/l-4 : 3ml/l-5 : 6ml/l-6 : 12ml/l.

7 : 21ml/l-8 : solution saturée.

B) Résultats.

Nous n'avons pu tracer les courbes C = f(V) que pour des potentiels compris entre -50 et -400 mV. En effet, pour un potentiel voisin de -450 mV apparaît une augmentation très importante suivie d'une chute de la capacité. Ce pic, qui ne correspond pas à un phénomène faradique, est analogue à ceux souvent observés sur le mercure et le platine, au moment de la désorption d'un composé (70)(71). Le phénomène est d'ailleurs irréversible, car si l'échantillon, après l'obtention du pic, est de nouveau polarisé à -50 mV, la valeur de la capacité demeure très importante, supérieure même à ce qu'elle est en l'absence de MBT.

La figure 33 montre l'allure des courbes. On constate que l'addition de quantités croissantes d'inhibiteur abaisse progressivement la courbe de capacité différentielle du cuivre. A concentration donnée, la valeur de la capacité varie très peu avec le potentiel. Cette valeur devient très faible lorsque la solution est saturée.

Enfin, nous avons tracé la courbe donnant l'évolution de la capacité en fonction du temps, dans les cas suivants :

- Immédiatement après l'addition d'inhibiteur, le potentiel de polarisation et la fréquence de mesure étant respectivement -50 mV et 0,3 kHz. Il s'agit donc d'une cinétique d'adsorption de l'inhibiteur (Figure 34 - courbe 1).

- L'inhibiteur étant dans la solution, au potentiel cathodique correspondant à l'augmentation importante de la capacité (-450 mV), et à une fréquence de 0,3 kHz. Il s'agit donc d'une cinétique de désorption de l'inhibiteur (Figure 34 - courbe 2).

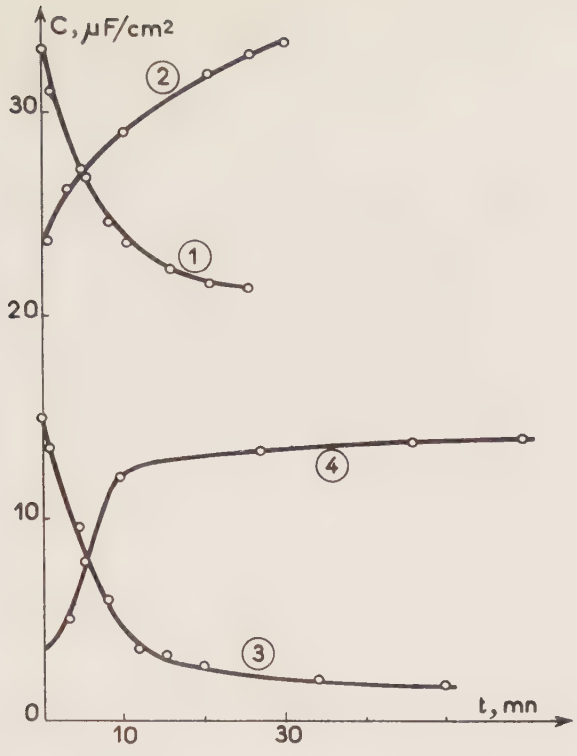


Figure 34 : Evolution de la capacité différentielle du cuivre en fonction du temps-solution de H_2SO_4 pH 1,2 + Solution d'inhibiteur :
Courbes 1 et 2 : 1,5ml/l de MBT.
Courbes 3 et 4 : solution saturée de MBT.
Courbes 1 et 3 : adsorption.
Courbes 2 et 4 : désorption.

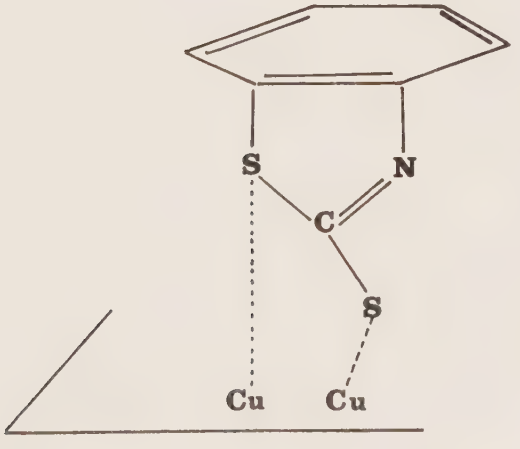


Figure 35 : Modèle d'adsorption du MBT sur le cuivre.

- La solution étant saturée d'inhibiteur, les deux essais précédents sont repris (-50 mV : Figure 34 - courbe 3; -500 mV : Figure 34 - courbe 4),mais le cycle est complété en ramenant l'échantillon à -50 mV après la désorption à -500 mV. La courbe obtenue lors de cette dernière partie du cycle est la même qu'avant polarisation à -500 mV (Figure 34 - courbe 3).

C) Interprétation.

Les différentes expériences permettent de tirer les conclusions suivantes :

a) Le MBT s'adsorbe effectivement sur le cuivre; les courbes électrocapillaires ayant montré que l'adsorption n'est pas du type physique, il s'agit donc d'une chimisorption.

b) L'adsorption est très faible et l'inhibiteur agit à très faible concentration. En effet, si après la première addition de MBT (1,5 ml), et son adsorption sur la surface métallique, l'échantillon est retiré de la solution, poli puis immergé à nouveau, on constate que la valeur de la capacité est la même que celle du cuivre dans l'électrolyte pur. Si la quantité est plus importante au départ, il suffit de répéter l'opération d'émersion-immérsion plusieurs fois pour aboutir au même résultat.

Considérons le cas du premier essai où l'inhibiteur accuse la plus faible concentration initiale ; il est logique de penser que, si la valeur de la capacité différentielle n'est pas modifiée lors de la deuxième immersion, par rapport à celle du cuivre plongé dans l'électrolyte pur, c'est parce que la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour être ainsi détectée. Ceci veut dire que la quantité d'inhibiteur adsorbée sur le métal lors de la première immersion et soustraite de la solution lorsque l'échantillon en

est retiré, est très importante par rapport à la quantité d'inhibiteur restée en solution. Un tel phénomène conduit à supposer que l'équilibre entre la quantité d'inhibiteur en solution et la quantité adsorbée à la surface est fortement déplacé en faveur du "complexe superficiel". Dans ces conditions, il est logique de constater que le MBT agit à très faible concentration.

D) Cinétique de l'adsorption.

On considère généralement que la vitesse du processus d'adsorption est fonction de deux processus élémentaires: les vitesses de diffusion et d'adsorption proprement dite, la plus lente déterminant la vitesse du processus global.

Dans le cas de nos expériences, la vitesse du processus global est très lente, puisque, après 10 mn par exemple (solution saturée), la diminution de capacité est encore notable (Figure 34 - courbe 3). Une diffusion, même lente, pas plus qu'une adsorption électrostatique, ne pourraient expliquer cette vitesse d'adsorption très faible. Seule une véritable réaction chimique entre l'inhibiteur et le métal doit donc être envisagée.

On peut suggérer des liaisons de coordination entre les atomes de soufre et la surface du cuivre. La structure de l'ensemble est liée à la géométrie de la molécule MBT et peut être schématisée par la figure 35.

Considérons deux atomes de cuivre à la surface du métal. Les liaisons issues d'un même atome de soufre

d'une part et d'autre part font entr'elles des angles déterminés qui ne peuvent pas prendre n'importe quelle valeur. De ce fait, un triple ancrage de la molécule de

MBT par l'atome d'azote et les deux atomes de soufre paraît exclu.

Par ailleurs, des liaisons C – N(C)(Cu) ne semblent pas devoir être retenues, car la liaison N – Cu doit se placer dans le "plan" du cycle thiazole. Dès lors, la molécule de MBT se placerait perpendiculairement à la surface du métal, ce qui ne conduit pas à un recouvrement acceptable.

Ainsi, le mode d'ancrage par 2 atomes de soufre semble devoir être le seul à considérer, comme le montre la construction d'un modèle. De plus, le cycle benzénique se place, dans ces conditions, sensiblement parallèle à la surface du cuivre ; ceci laisse la possibilité à une interaction des électrons avec le métal de se produire.

La désorption du produit formé est possible et semble même réversible lorsque la solution est saturée de MBT (Figure 34- courbes 3 et 4). Si la concentration en MBT est faible, le processus n'est plus le même : le produit se désorbe également ; mais la capacité atteint alors des valeurs très importantes, où elle se fixe. Il semble qu'un produit de réduction de l'inhibiteur se forme, et que ce produit s'adsorbe également à la surface en augmentant la capacité. Cette augmentation de capacité par adsorption d'un composé à la surface d'un métal peut se concevoir si l'on imagine que la couche ainsi formée possède une constante diélectrique plus importante, ou une épaisseur plus faible que celle de la couche adsorbée qu'elle remplace à la surface du métal (72). L'apparente réversibilité en solution saturée peut alors s'expliquer en admettant que la substance qui se désorbe est remplacée de manière compétitive par l'inhibiteur, dont la concentration est beaucoup plus importante que celle du produit de réduction.

E) Mode d'action de l'inhibiteur.

En ce qui concerne la nature anodique ou cathodique de l'inhibiteur, les courbes de capacité différentielle doivent apporter des renseignements comparables aux courbes électrocapillaires. D'après les déterminations précédentes, le potentiel de charge nulle est voisin de -180 mV (Figure 33). Le cuivre porte donc une charge positive pour des potentiels supérieurs à -180 mV, et négative pour des potentiels inférieurs. L'addition de MBT provoque un abaissement de la courbe de capacité différentielle dans son ensemble, plus marqué du côté cathodique. Cependant, l'allure des courbes en présence de MBT est telle qu'il est difficile de conclure avec certitude. Nous avons donc complété cette étude en traçant les courbes potentio-cinétiques du cuivre dans les mêmes conditions que les courbes de capacité différentielle, et en utilisant une méthode de mesure du potentiel de corrosion au moment précis de l'immersion du métal.

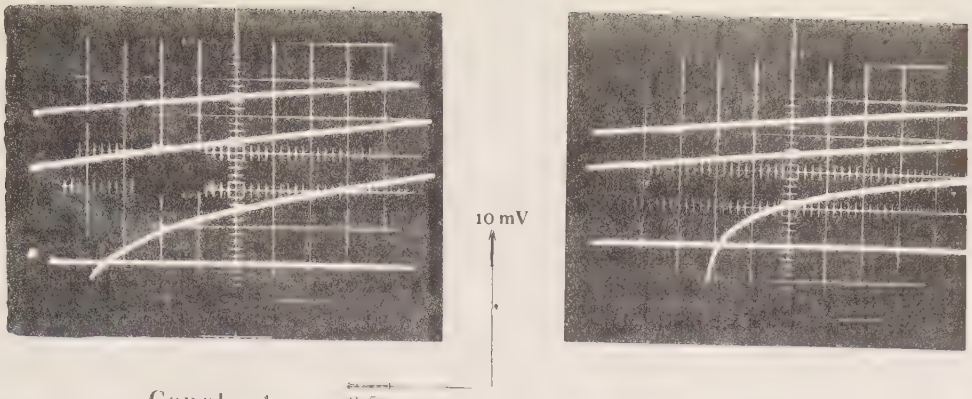
3) Mesure du potentiel d'immersion et du potentiel de corrosion. Tracé des courbes courant-potentiel.

A) Conditions expérimentales.

Le potentiel d'immersion du cuivre dans l'électrolyte est enregistré sur un oscillographe. L'évolution de ce potentiel est ensuite suivie à l'aide d'un millivoltmètre électronique. Les courbes courant-potentiel ont été tracées à l'aide d'un montage potentiostatique classique, le potentiel variant à la vitesse de 1000 mV/heure.

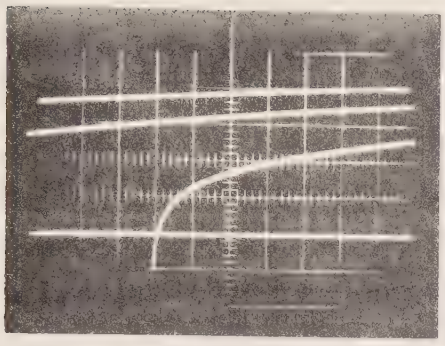
B) Potentiel d'immersion. Potentiel de corrosion.

La figure 36 présente les courbes obtenues sur l'oscillographe. Ces courbes montrent que le potentiel d'immersion du cuivre est le même quelle que soit la concentration de

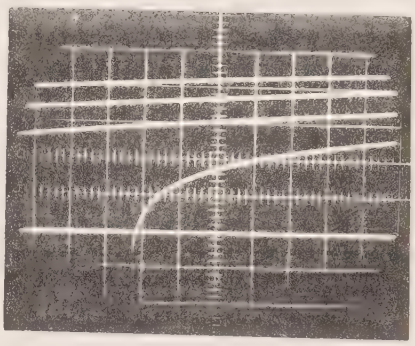


Courbe 1

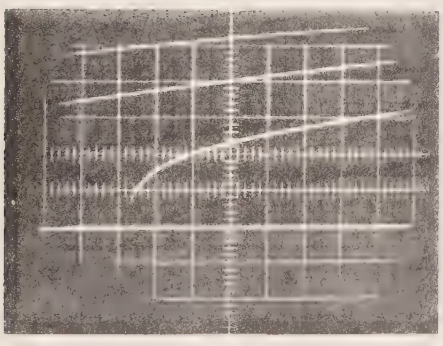
Courbe 2



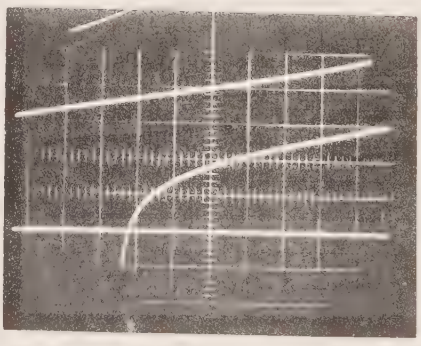
Courbe 3



Courbe 4



Courbe 5



Courbe 6

Figure 36 : Oscillogrammes montrant le potentiel d'immersion et l'évolution (pendant environ 90 secondes) du potentiel de corrosion du cuivre dans des solutions de H_2SO_4 pH 1,2 additionnées de MBT.

Courbe 1 : 0ml/l ; 2 : 2ml/l ; 3 : 4ml/l ; 4 : 16ml/l ; 5 : 28ml/l ; 6 : solution saturée de MBT.

MBT dans la solution de base. Par contre, l'évolution dans les premiers instants et la valeur du potentiel atteint après 90mn d'immersion indiquent clairement que l'inhibiteur s'adsorbe dans les premières minutes et non pas dans les premières fractions de seconde, et qu'il est préférentiellement cathodique : il rend le potentiel de corrosion moins noble (tableau VI).

C) Courbes intensité-potentiel.

Les courbes (Figure 37), tracées pour deux concentrations de MBT en solution, confirment la nature cathodique de l'inhibiteur ; le pH n'étant pas modifié par l'addition de MBT, celle-ci entraîne l'augmentation de la surtension de la réaction de réduction de l'hydrogène. Il y a d'autre part disparition de la réaction de réduction de Cu^{++} sans doute due à une inhibition par le MBT de la réaction de dissolution $Cu \longrightarrow Cu^{++} + 2e$ lorsque l'échantillon est laissé en circuit ouvert avant l'enregistrement de la courbe de réduction. La réaction anodique ne se trouve affectée qu'à forte concentration d'inhibiteur.

4) Conclusion.

L'étude par voie électrochimique du comportement du cuivre vis-à-vis du mercaptobenzothiazole en milieu acide nous a permis de constater l'importante contribution apportée par l'utilisation de la méthode de mesure de la capacité différentielle à l'interface entre le cuivre et la solution. En particulier, nous avons montré que l'inhibiteur agit essentiellement par adsorption chimique à la surface du cuivre, ce qui confirme d'ailleurs l'inefficacité du MBT vis-à-vis d'autres métaux. Nous avons mis en évidence la zone de désorption de l'inhibiteur dans la région des potentiels cathodiques, cette désorption s'accompagnant d'un changement de la nature de l'inhibiteur, probablement par réduction du composé. L'inhibiteur agit à très faible concentration et la réduction dans ces conditions est totale, alors qu'elle est masquée à

Concentration en M.B.T. ml/l.	Temps d'évolution, mn	Potentiel, mV
0	0	+8
	1	-38
	90	-67
2	0	+18
	1	-29
	90	-62
4	0	+16
	1	-34
	90	-66
16	0	+18
	1	-33
	90	-154
28	0	+8
	1	-43
	90	-165
Saturation	0	+14
	1	-48
	90	-270

Tableau VI

Potentiel du cuivre dans H_2SO_4, pH 1,2, en fonction de la concentration de MBT et du temps d'immersion dans la solution.

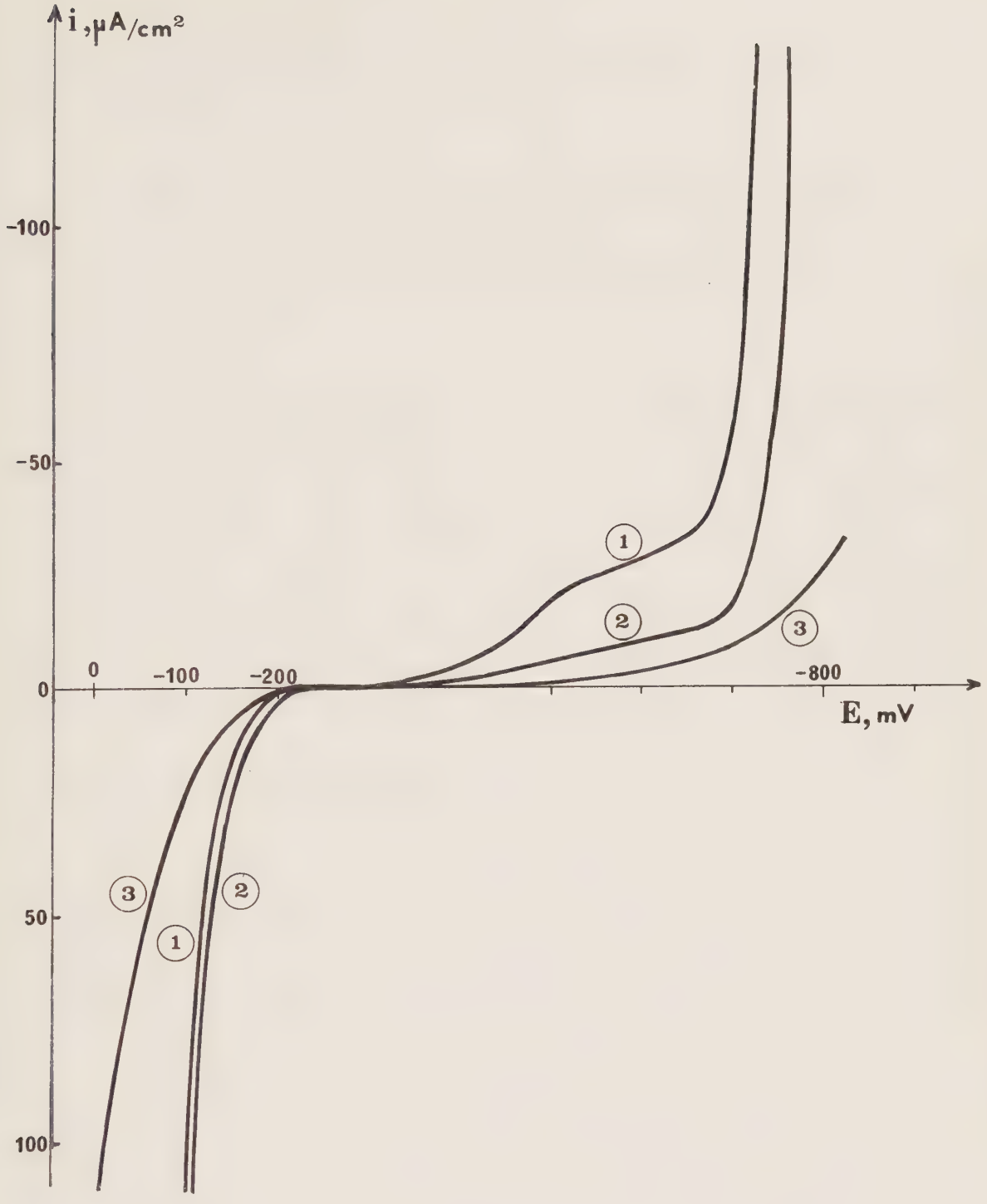


Figure 37 : Courbes intensité-potentiel du cuivre dans des solutions aqueuses de H_2SO_4 pH1,2.

1 . sans inhibiteur.

2 . addition de 10ml/l de MBT.

3 . addition de 20ml/l de MBT.

forte concentration à cause de la quantité beaucoup plus importante de composé non réduit.

II . ETUDE DE L'ACTION DE LA CYCLOHEXYLAMINE SUR LE COMPORTEMENT DU CUIVRE EN MILIEU Na_2SO_4 0,1N à pH 12.

Peu de recherches ont été consacrées à l'action des amines sur le cuivre. Il a seulement été établi que ce type d'action peut aussi bien conduire à une inhibition de la corrosion par l'intermédiaire de l'adsorption du composé à la surface du métal, qu'à une légère accélération de la corrosion (73). Nous avons montré que, dans le cas de la cyclohexylamine, ce composé joue un rôle inhibiteur vis-à-vis de la corrosion du cuivre.

1) Conditions expérimentales.

Nous avons repris les mêmes conditions expérimentales que lors de l'étude du comportement du cuivre en solution Na_2SO_4 à pH 12 sans inhibiteur. L'étude a été menée aussi bien en solution désaérée qu'aérée.

2) Etude en solution désaérée.

Dans tous les cas, la cyclohexylamine a été ajoutée à la solution dans des conditions où la surface du cuivre est exempte de couche d'oxyde, c'est-à-dire sous tension après polarisation cathodique.

A) Courbes I = f(V).

a. Résultats.

Nous avons étudié, d'une part l'influence de la concentration de cyclohexylamine ajoutée, d'autre part

l'influence de la durée de contact cuivre-cyclohexylamine en solution, sur l'allure des courbes.

α - Influence de la concentration de cyclohexylamine.

La courbe cathodique du cuivre est d'abord enregistrée en l'absence d'inhibiteur, puis on vérifie que la couche d'oxyde a disparu en enregistrant immédiatement une seconde courbe cathodique. La cyclohexylamine est alors ajoutée et l'échantillon décrit les cycles suivants :

- Cycle cathodique jusqu'à la réduction de l'eau, ce qui permet le tracé de la droite de Tafel.

- Cycle anodique jusqu'à la formation de Cu_2O.

- Cycle cathodique jusqu'à la réduction de Cu_2O.

- Addition d'une quantité supplémentaire de cyclohexylamine, pour laquelle la même série de cycles est reprise.

Les courbes obtenues (Figure 38a)ont toutes la même allure : en particulier, l'intensité des pics d'oxydation et de réduction de Cu_2O ne change pas en fonction de la quantité de cyclohexylamine ajoutée. L'influence de la cyclohexylamine ne se manifeste que sur les droites de Tafel, qui se trouvent successivement décalées vers une zone de potentiels plus négatifs (Figure 38b).

β - Influence de la durée de contact de la cyclohexylamine avec le cuivre.

La concentration de la cyclohexylamine en solution est ici maintenue constante et égale à 6 ml/litre (solution 5.10^{-2}M). Cette forte valeur de la concentration a été choisie de manière à ce que la solution soit proche de la saturation, comme cela doit être dans le cas en phase vapeur dans

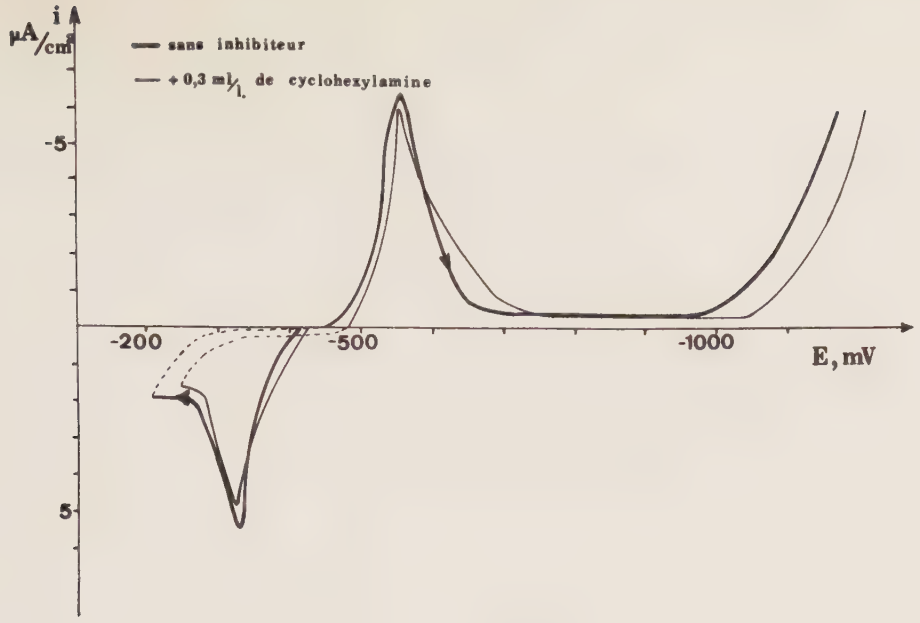


Figure 38a: Influence de l'addition de cyclohexylamine sur la courbe intensité-potentiel du cuivre dans Na_2SO_4 0,1N pH12. Solution désaérée. Un seul oxyde.

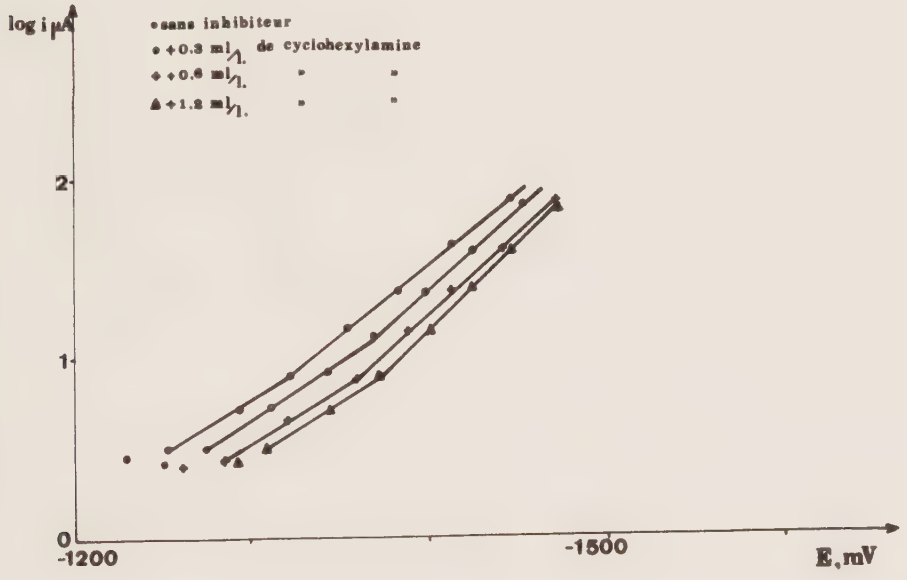


Figure 38b: Droites de TAFEL relatives à la réaction de réduction de l'hydrogène sur le cuivre en solution désaérée de Na_2SO_4 0,1N pH12.

la mince pellicule d'humidité recouvrant l'échantillon.

L'échantillon décrit les cycles suivants :

- Cycles cathodiques jusqu'à élimination de la couche d'oxyde, puis addition de 6 ml/litre de cyclohexylamine dans la solution (Figure 39,A).

- Cycle cathodique jusqu'à la réduction de l'eau, permettant le tracé de la droite de Tafel immédiatement après addition (Figure 39,AB)(Figure 40 - courbe 1).

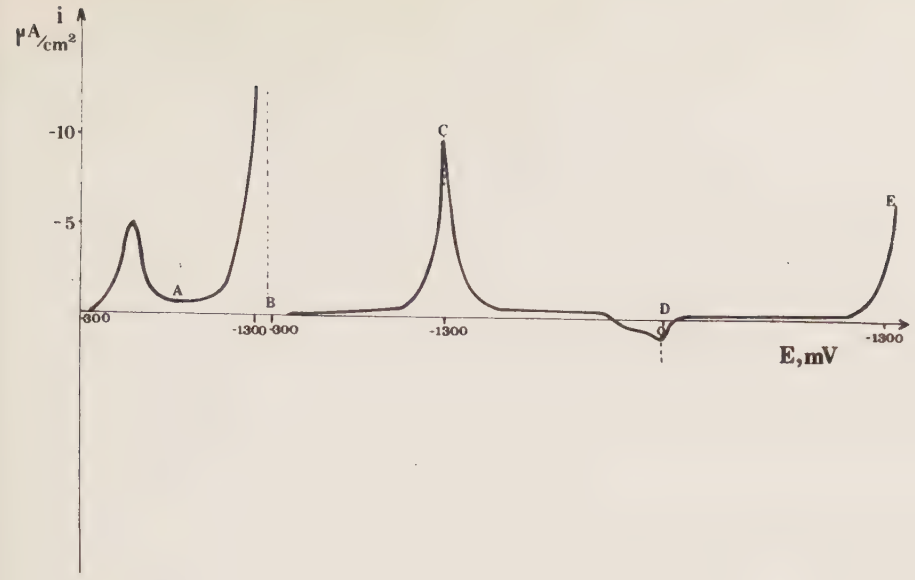
- Après 12 heures pendant lesquelles l'échantillon a été laissé en circuit ouvert, nouveau cycle cathodique avec tracé de la droite de Tafel (Figure 39,BC et Figure 40 - courbe 2).

- Cycle anodique jusqu'à des potentiels plus nobles que le potentiel de formation de CuO (Figure 39,CD).

- Cycle cathodique avec tracé de la droite de Tafel (Figure 39,DE) et (Figure 40 - courbe 3).

- Enfin, l'échantillon est sorti de la solution, lavé dans l'eau distillée, replongé dans la solution ; la courbe de polarisation cathodique est enregistrée immédiatement, et la droite de Tafel tracée (Figure 40 - courbe 4).

Les résultats montrent que la surtension cathodique se trouve augmentée par la durée de contact métal inhibiteur. D'autre part, le pic de réduction de l'oxyde Cu_2O, qui devrait exister puisque l'échantillon est resté 12 heures dans la solution en circuit ouvert, a pratiquement disparu. Enfin, la courbe de polarisation anodique indique qu'il n'y a pas formation d'oxyde, puisque les pics anodiques n'apparaissent plus (Figure 39 - courbe CD).



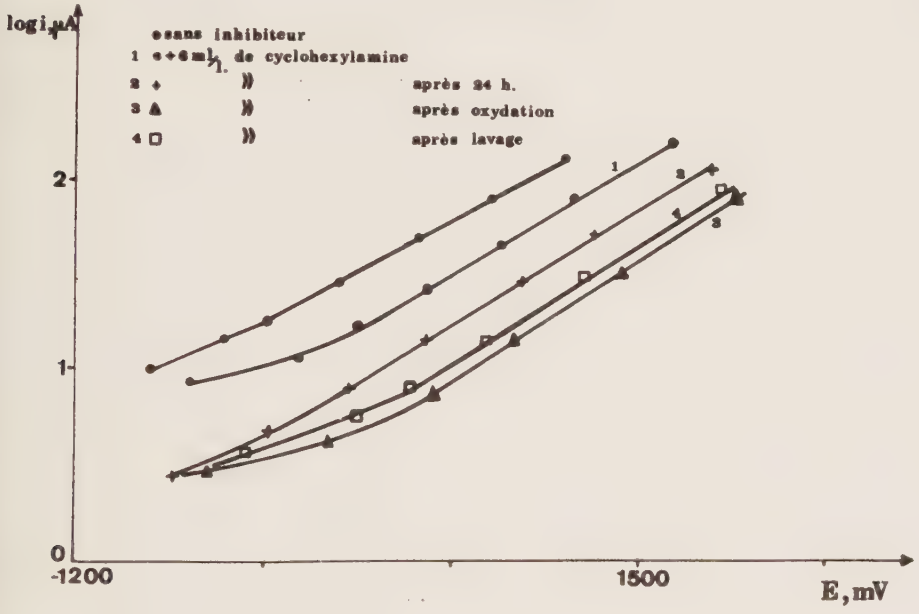
igure 39 : Courbe intensité potentiel du cuivre en solution désaérée Na_2SO_4 0,1N pH12 + 6ml/l cyclohexylamine.

A : addition de cyclohexylamine.

B : maintien 12 heures.

CD: cycle anodique.

DE: cycle cathodique.



gure 40 : influence de différents traitements sur les droites de TAFEL relatives à la réduction de l'hydrogène sur le cuivre en milieu Na_2SO_4 0,1N désaérée pH12.

b . Interprétation.

Les courbes électrocapillaires de la cyclohexylamine (Figure 21a - chapitre II), avaient mis en évidence une adsorption physique de ce composé sur le mercure. Cette adsorption se manifeste également sur le cuivre : elle entraîne une modification de la surtension cathodique de réduction de H_2O.

L'évolution du comportement du métal vis-à-vis de l'inhibiteur en fonction du temps ne peut s'expliquer que par une affinité chimique cuivre-cyclohexylamine, qui se superpose à l'adsorption physique. Un tel comportement avait déjà été mis en évidence pour d'autres inhibiteurs en fonction de la concentration en inhibiteur (29). Cette chimisorption entraîne une nouvelle augmentation de la surtension cathodique, mais modifie également la réaction anodique d'oxydation, puisque le pic de formation de Cu_2O n'existe plus. La réaction d'oxydation est déplacée par la réaction plus facile de formation préalable d'un complexe entre Cu^{++} et $\bigcirc NH_2$: $Cu + x \bigcirc NH_2 - 2e \longrightarrow Cu (\bigcirc NH_2)_x^{2+}$.

Le lavage de l'échantillon n'élimine pratiquement pas la couche adsorbée : la droite de Tafel correspondante n'est que peu modifiée (Figure 40 - courbe 4). La méthode de lavage du métal après adsorption permet de faire la distinction entre l'inhibiteur adsorbé réversiblement, et qui est ainsi éliminé, et l'inhibiteur adsorbé irréversiblement (74).

Nous avons vérifié que l'évolution de la surtension en fonction de la concentration d'inhibiteur ajouté n'est pas en réalité une évolution apparue pendant l'intervalle de temps séparant deux additions successives. Pour cela, nous avons tracé deux fois à la suite la courbe de réduction cathodique avec la même quantité d'inhibiteur, et vérifié que les deux courbes obtenues se superposent bien.

B) Courbes C = f(V).

a. Résultats.

La courbe C = f(V) a été tracée après 12 heures de contact cyclohexylamine 5.10^{-2}M - cuivre en solution Na_2SO_4 0,1N à pH 12. L'échantillon est polarisé à partir du potentiel stable atteint qui est environ -430 mV. La valeur de la capacité mesurée à ce potentiel est de 3,2 $\mu F/cm^2$. La courbe obtenue (Figure 41) présente l'allure suivante :

- Cycle cathodique.

A partir de -450 mV, il y a augmentation de C, jusqu'à -560 mV. La valeur maximale atteinte (11,2 $\mu F/cm^2$) est beaucoup plus faible qu'en l'absence de cyclohexylamine (36,2 $\mu F/cm^2$). Après le pic de réduction, la capacité décroît lentement en fonction du temps et du potentiel. La polarisation est arrêtée à -800 mV.

- Cycle anodique.

Lors du cycle anodique retour, la capacité augmente jusqu'à -480 mV, puis décroît brusquement, pour se stabiliser à une faible valeur (4 $\mu F/cm^2$) au long d'un palier de 200 mV environ, avant d'augmenter régulièrement à partir de -180 mV. Il faut noter une diminution de la résistance vers -240 mV, valeur située sur le palier inférieur de capacité. Le même phénomène s'était déjà présenté en l'absence d'inhibiteur, et nous l'avions interprété comme le début de la formation de CuO, non visible sur la courbe C = f(V).

b. Interprétation.

Les courbes C = f(V) permettent de préciser le mécanisme d'action de la cyclohexylamine vis-à-vis du cuivre. Alors que la suppression des pics anodique et cathodique

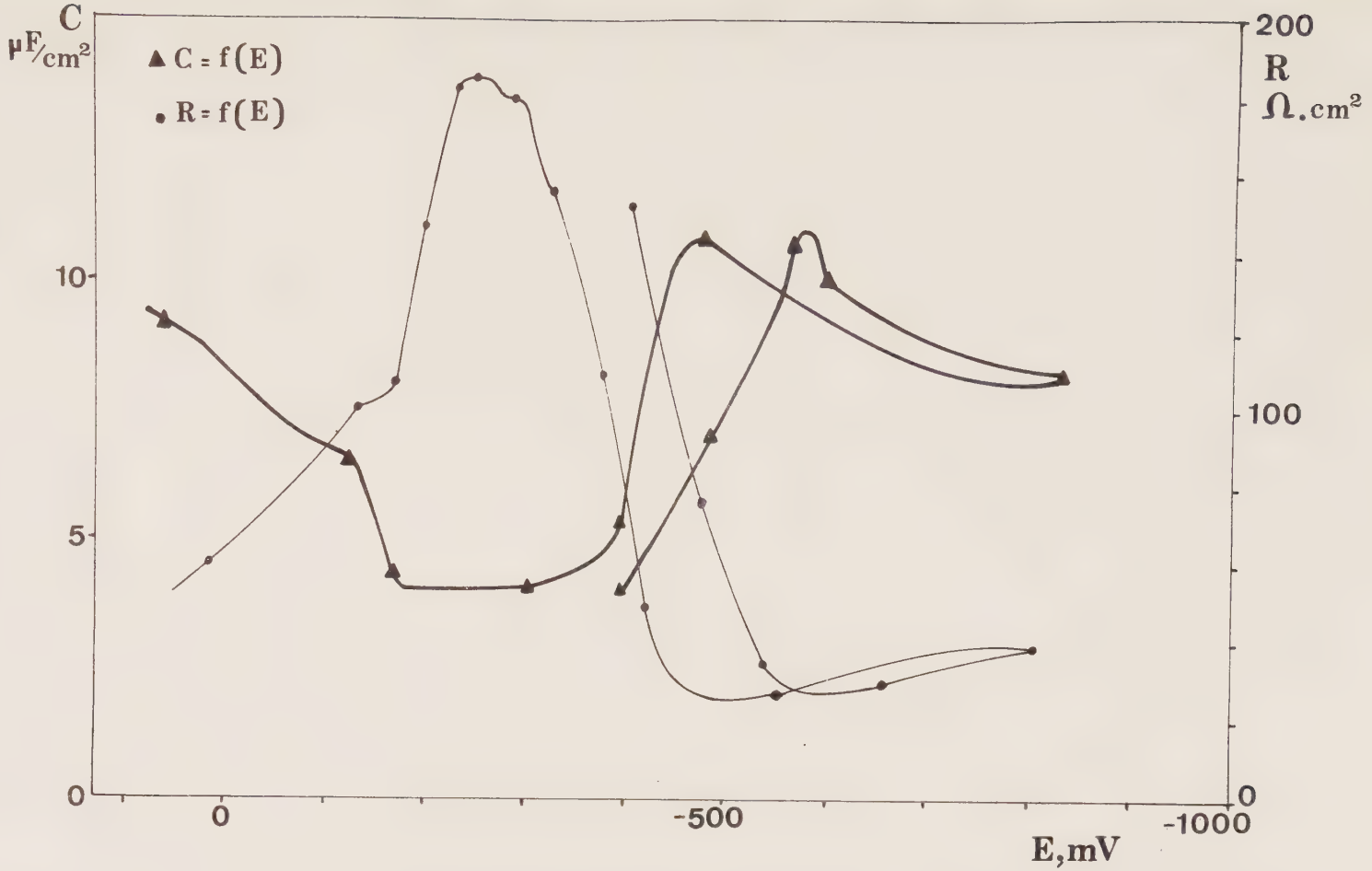


Figure 41 : Courbes capacité différentielle et résistance-potentiel du cuivre en solution désaérée Na_2SO_4 0,1N pH 12 + 6ml/l cyclohexylamine.

sur les courbes I = f(V) après 12 heures de contact métal-inhibiteur suggérait une inhibition de la réaction d'oxydation du cuivre, les courbes C = f(V) montrent qu'il n'en est rien : l'évolution caractéristique de la réduction d'une couche d'oxyde à -550 mV, c'est-à-dire l'augmentation de la capacité, ou de formation de cet oxyde à -400 mV, c'est-à-dire la diminution brutale de cette capacité, sont apparentes sur les courbes. Donc l'oxyde se forme et se réduit malgré la présence de cyclohexylamine.

L'inhibiteur manifeste tout de même sa présence par une modification de l'amplitude des variations de capacité enregistrées :

- La valeur de la capacité mesurée après 12 heures de contact métal (ou oxyde) - inhibiteur (3,2 $\mu F/cm^2$) est très inférieure à celle obtenue dans les mêmes conditions en l'absence de cyclohexylamine (6 $\mu F/cm^2$). L'amine créé par adsorption une pseudo-capacité qui vient s'ajouter à celle de l'oxyde, diminuant la valeur de l'ensemble:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_{d.c.}}$$

C_I : pseudo capacité due à la présence de l'inhibiteur (75).

La faible valeur maximale atteinte après réduction de Cu_2O (11,2 $\mu F/cm^2$) indique que la cinétique de réduction est plus lente et que cette réduction ne se fait pas aussi totalement qu'en l'absence d'inhibiteur. Après que cette valeur maximale ait été atteinte, il y a même, lorsque le potentiel est maintenu, une nouvelle décroissance de la capacité. Il y a donc adsorption de la cyclohexylamine sur le cuivre mis à nu. Mais cette adsorption ne se fait pas sur tous les sites laissés vacants par le départ de la couche d'oxyde, puisque, lors d'un cycle anodique ultérieur de

l'échantillon, celui-ci subit une nouvelle oxydation mise en évidence par la décroissance brutale de la capacité à -400 mV. On peut envisager le schéma réactionnel suivant :

La présence de l'inhibiteur adsorbé empêche la réduction de la couche d'oxyde. Les sites laissés libres par le départ de l'oxyde sont occupés par l'inhibiteur, d'où la légère diminution de la capacité en fonction du temps observée après réduction de Cu_2O. Lors du cycle anodique suivant, la couche d'oxyde se reforme, mais vraisemblablement pas dans la totalité, certaines des molécules de cyclohexylamine restant adsorbées, avec formation possible d'un complexe superficiel, sur les sites qu'elles avaient occupés après réduction de l'oxyde. Ceci expliquerait la valeur minimale obtenue différente de ce qu'elle était avant réduction de l'oxyde.

La présence de l'inhibiteur n'empêche pas non plus la formation de CuO si la polarisation anodique est poursuivie. L'augmentation de la capacité en fonction du potentiel imposé est simplement moins rapide qu'en l'absence d'inhibiteur.

C) Etude en solution aérée.

Les résultats obtenus sont différents suivant la nature du film présent à la surface de l'échantillon au moment de l'addition de cyclohexylamine. Dans le cas où celle-ci est ajoutée alors que le cuivre a séjourné un certain temps dans la solution, c'est-à-dire qu'il est couvert d'une couche de Cu_2O - CuO - $Cu(OH)_2$, l'addition de cyclohexylamine n'a aucun effet sur le comportement ultérieur du métal : les courbes I = f(V) et C = f(V) ne sont pas modifiées.

Dans le cas où l'échantillon est immergé juste après polissage dans la solution de Na_2SO_4 contenant l'amine, celle-ci a une action nettement marquée:

a) L'analyse des courbes I = f (V)(Figure 42) montre que:

- Le potentiel en circuit ouvert évolue de -210 à -280 mV après 12 heures de contact amine-métal.

- La surtension de la réaction de réduction de l'oxygène se trouve augmentée, comme l'indique la comparaison des transformées logarithmiques des courbes intensité-potentiel relatives à cette réaction (Figure 43).

L'addition de cyclohexylamine déplace la courbe log i = f(E) vers les potentiel négatifs, ce qui est caractéristique d'un inhibiteur de type cathodique. D'autre part, le pic d'oxydation correspondant à la formation de $CuO-Cu(OH)_2$ se trouve fortement diminué.

b) L'analyse de la courbe C = f (V) permet de préciser le comportement de l'amine vis-à-vis du métal. Cette courbe (Figure 44) a été tracée après 3 heures de contact cuivre-cyclohexylamine, temps nécessaire à la stabilisation de la valeur de C.

L'évolution de la capacité à -600 mV traduit la réduction de la couche de Cu_2O, et le passage d'un courant faradique lié à la réduction de l'oxygène. La valeur maximale atteinte est faible comme dans le cas d'une solution désaérée, la couche d'oxyde est incomplètement réduite. Elle se reforme d'ailleurs, comme l'indique la chute de la capacité à partir de -500 mV. Il faut remarquer que les potentiels initiaux de réduction et d'oxydation sont légèrement déplacés vers des valeurs plus cathodiques par la présence d'oxygène (de -550 mV à -600 mV pour la réduction ; de -410 mV à -500 mV pour l'oxydation). Dans sa partie anodique la courbe est

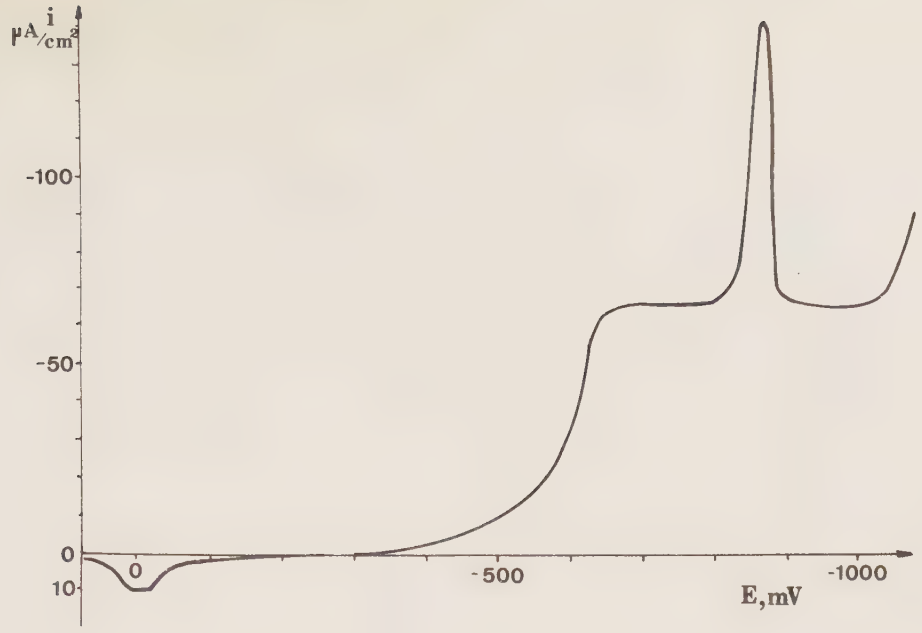


Figure 42 : Courbe intensité-potentiel du cuivre immergé en solution aérée de Na_2SO_4 0,1N pH12 + 3ml/l cyclohexylamine.

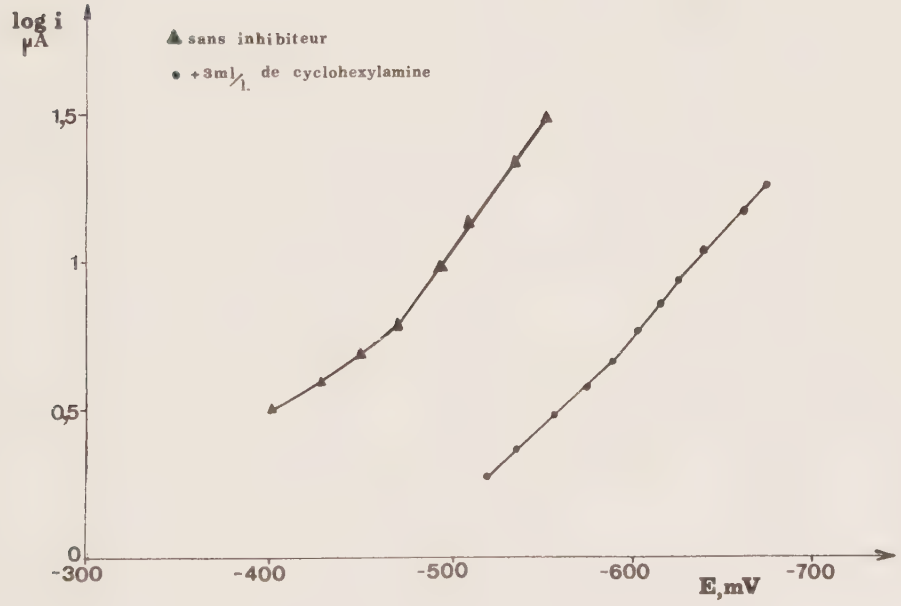


Figure 43 : Transformées semi-logarithmiques relatives à la réduction de l'oxygène sur le cuivre en solution aérée Na_2SO_4 0,1N pH12.

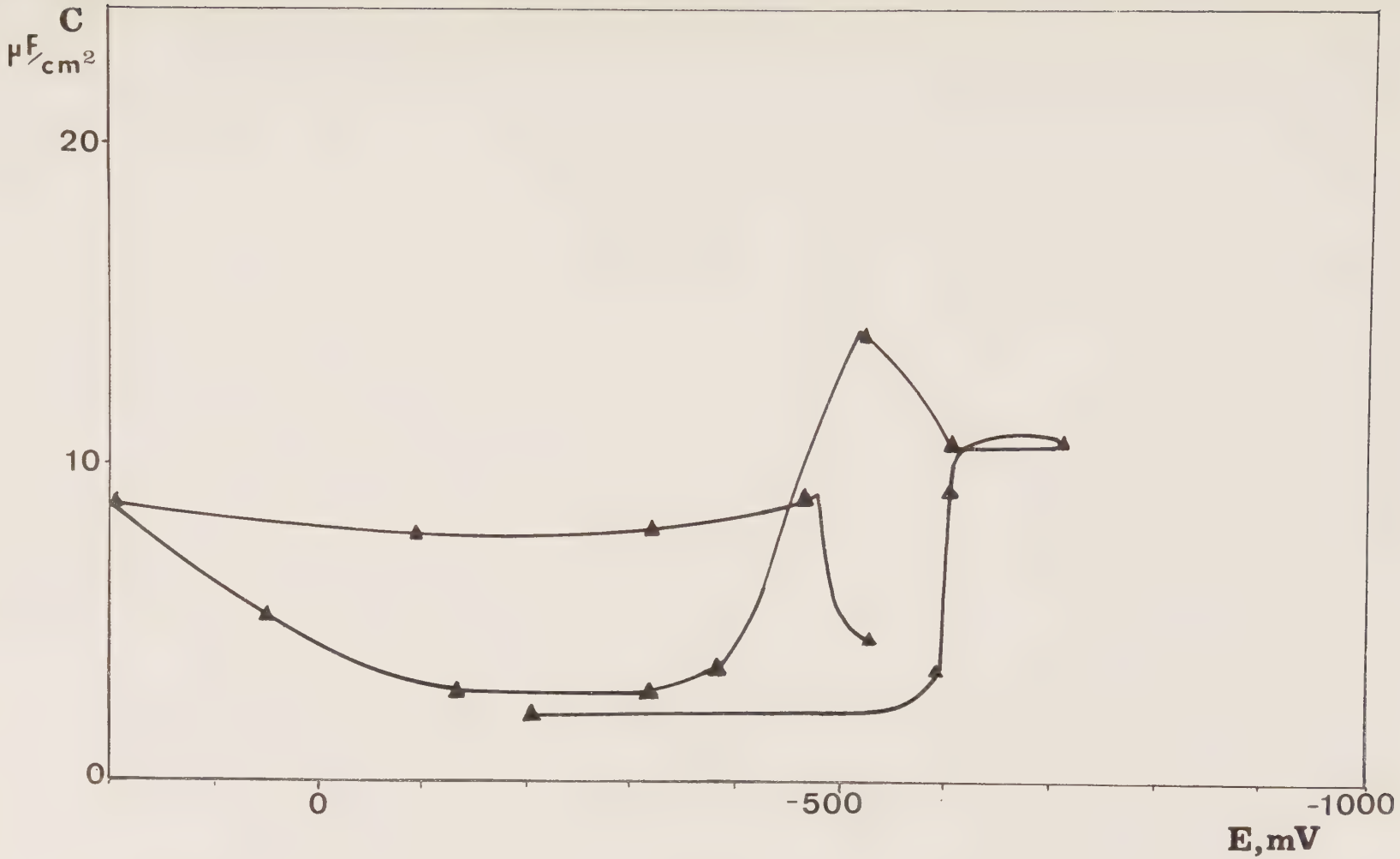


Figure 44 : Courbe capacité différentielle-potentiel du cuivre en solution aérée Na_2SO_4 0,1N pH12 + 3ml/l cyclohexylamine.

semblable à la courbe de capacité différentielle tracée en milieu désaéré en présence de cyclohexylamine.

La présence d'oxygène en solution ne modifie donc pas le comportement de la cyclohexylamine vis-à-vis du cuivre si l'amine est capable de s'adsorber sur le Cu_2O se formant spontanément à l'air. Par contre, si la couche de $CuO-Cu(OH)_2$ a pu se développer en solution, l'action de la cyclohexylamine devient nulle. Nous verrons qu'il peut même y avoir accélération de la corrosion du métal dans les deux cas.

4) Conclusion.

Les résultats des mesures électrochimiques effectuées sur le cuivre en présence de cyclohexylamine montrent que celle-ci renforce, en milieu désaéré, l'action protectrice de l'oxyde Cu_2O. En milieu aéré, son action dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde présente à la surface.

- CHAPITRE V -

ETUDE DE L'ACTION DU CARBONATE DE CYCLOHEXYLAMINE SUR LA CORROSION ATMOSPHERIQUE DU CUIVRE.

Nous avons vu que le cuivre peut, sous certaines conditions, s'attaquer de manière non négligealble en phase liquide. En phase vapeur, le cuivre se couvre d'une fine couche, en général protectrice, de divers produits de corrosion. Cependant, si l'air est très contaminé, il peut y avoir formation d'une couche épaisse s'éliminant périodiquement, et entraînant une attaque intense du métal (76). On connaît peu, ou pas d'inhibiteurs volatils de la corrosion du cuivre. Par exemple, le carbonate de cyclohexylamine, bon inhibiteur du fer en phase vapeur, est accélérateur, dans les mêmes conditions, de la corrosion du cuivre (77)(78). La dernière partie de notre travail est consacrée à l'étude du mécanisme de cette accélération de la corrosion.

Nous avons tout d'abord vérifié qualitativement le comportement du cuivre exposé aux vapeurs de C.C.A. La figure 45 représente l'aspect de la surface, polie à l'alumine, après 5 heures de contact avec la vapeur du composé. L'attaque du métal débute localement par points, avec extension de cristaux en forme d'aiguilles à partir de ces points.

A partir de 24 heures, les cristaux se sont développés (Figure 46). Après 6 jours, ils ont envahi toute la surface du métal (Figure 47), qui est teintée en blèu clair. Enfin, après une vingtaine de jours d'exposition aux vapeurs, les cristaux ne sont plus apparents, car un dépôt bleu

Figure 45 : Surface de cuivre exposée aux vapeurs de C.C.A. pendant 5 heures. Polissage alumine. G: x 60.

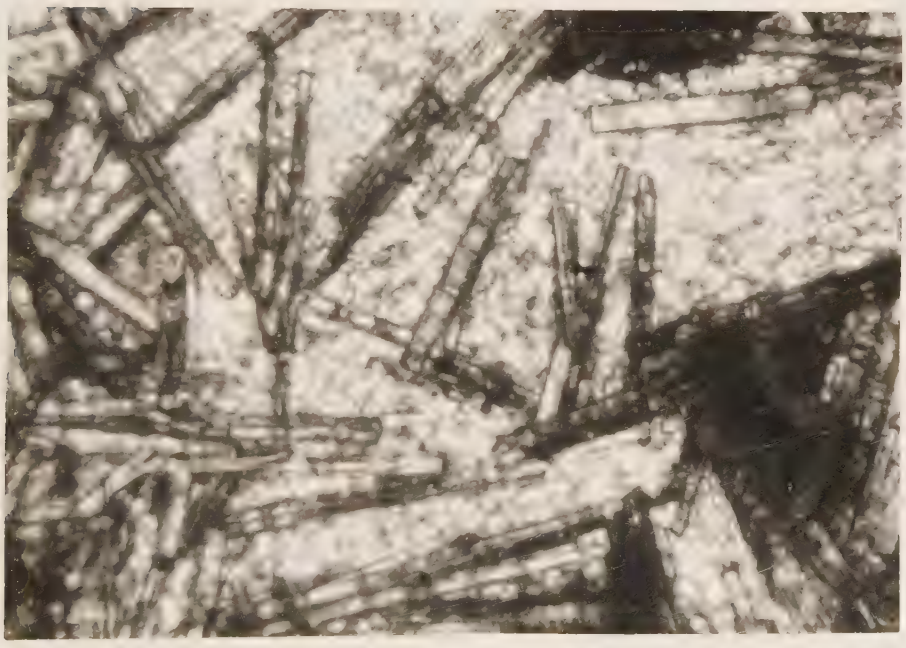


Figure 46 : Surface de cuivre exposée aux vapeurs de C.C.A. pendant 24 heures. Polissage alumine. G: x 400.

Figure 47 : Surface de cuivre exposée aux vapeurs de C.C.A. pendant 6 jours. Polissage alumine. G : × 400.

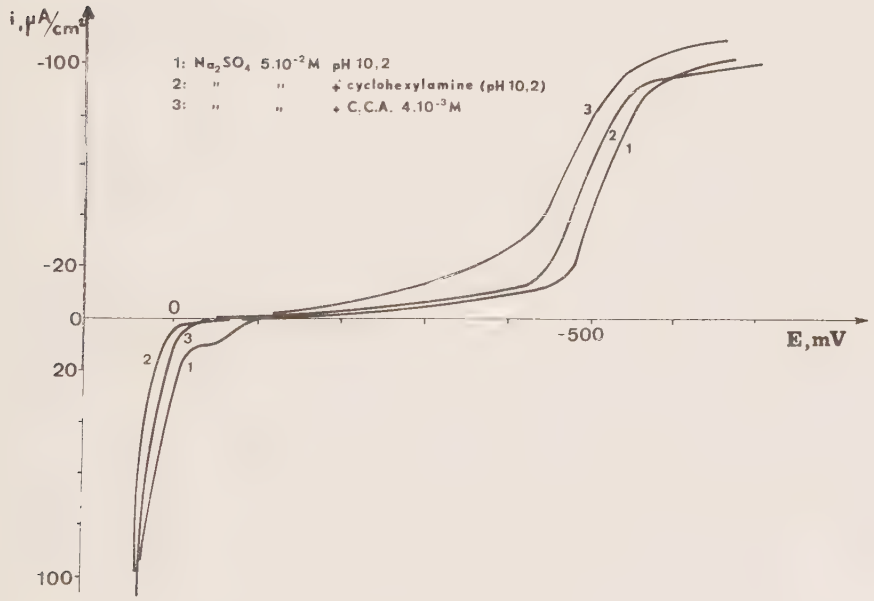


Figure 48 : Courbes intensité-potentiel du cuivre en solution Na_2SO_4 0,1N pH 10,2 aérée.

recouvre l'ensemble du métal. Ces constatations mettent bien en évidence l'attaque très rapide du cuivre par le C.C.A. .

Nous avons vu qu'après dissociation thermique ou hydrolytique dans l'atmosphère, le C.C.A. atteint la surface du cuivre sous forme de : C.C.A. + cyclohexylamine + CO_2. Ces trois constituants se dissolvent ensuite dans la mince pellicule d'eau de condensation existant à la surface du métal. Puisque la cyclohexylamine n'est pas directement responsable du processus d'accélérateur de la corrosion du cuivre, nous avons cherché à voir comment peut intervenir l'anhydride carbonique dans le processus . Nous avons d'abord vérifié que la partie non dissociée du C.C.A. est sans action sur la corrosion du métal, puis nous avons étudié l'influence du CO_2 sur la corrosion du cuivre en présence de cyclohexylamine.

I . ACTION DU C.C.A. NON DISSOCIE SUR LA CORROSION DU CUIVRE.

Nous avons tracé la courbe de polarisation du cuivre dans Na_2SO_4 0,1N aéré contenant 1g/l de C.C.A. (4.10^{-3}M - pH 10,2). Nous avons comparé cette courbe à celles obtenues dans les mêmes conditions en milieu Na_2SO_4 0,1N à pH 10,2 et en milieu Na_2SO_4 0,1N amené à pH 10,2 par addition de cyclohexylamine. Les courbes obtenues sont tout à fait identiques (Figure 48).La partie non dissociée du C.C.A. en solution n'est donc pas responsable de l'accélération de la corrosion du cuivre.

II . ETUDE DE L'ACTION DU CO_2 SUR LA CORROSION DU CUIVRE EN PRESENCE DE CYCLOHEXYLAMINE.

Il a été établi (50) que l'addition de CO_2 dans une proportion de 20 à 30% à une atmosphère contenant 70 à 80% d'oxygène accélère fortement la corrosion du cuivre.

Nous avons étudié l'action de l'anhydride carbonique en enregistrant simultanément les courbes de neutralisation d'une solution Na_2SO_4 0,1N pH 12 avec ou sans cyclohexylamine par du CO_2 gazeux, et l'évolution simultanée du potentiel en circuit ouvert du cuivre plongé dans la solution.

1) Méthode expérimentale.

Quatre séries de courbes ont été tracées.

- Deux en solution désaérée avec et sans cyclohexylamine.
- Deux en solution aérée, avec et sans cyclohexylamine.

La cellule expérimentale comprend 4 électrodes, formant deux couples de mesure : le couple cuivre-électrode au calomel saturé, relié à un millivoltmètre électronique, et le couple électrode de verre-électrode au calomel saturé relié à un pH-mètre "RADIOMETER 25" permettant d'apprécier le $\frac{1}{100}$ d'unité pH.

Suivant le cas, l'anhydride carbonique est envoyé directement au-dessus de la solution sous une pression partielle légèrement supérieure à la pression atmosphérique, ou bien cette opération est précédée d'une élimination de l'oxygène hors de la solution par barbotage d'azote pendant 30 minutes.

2) Résultats expérimentaux.

Les courbes obtenues sont indiquées aux figures 49 (sans cyclohexylamine) et 50 (cyclohexylamine $2,5\ 10^{-2}$M). La partie intéressante de ces courbes est la partie voisine de pH 10, puisque c'est la valeur approximative du pH dans la couche d'eau de condensation après dissolution des produits de dissociation.

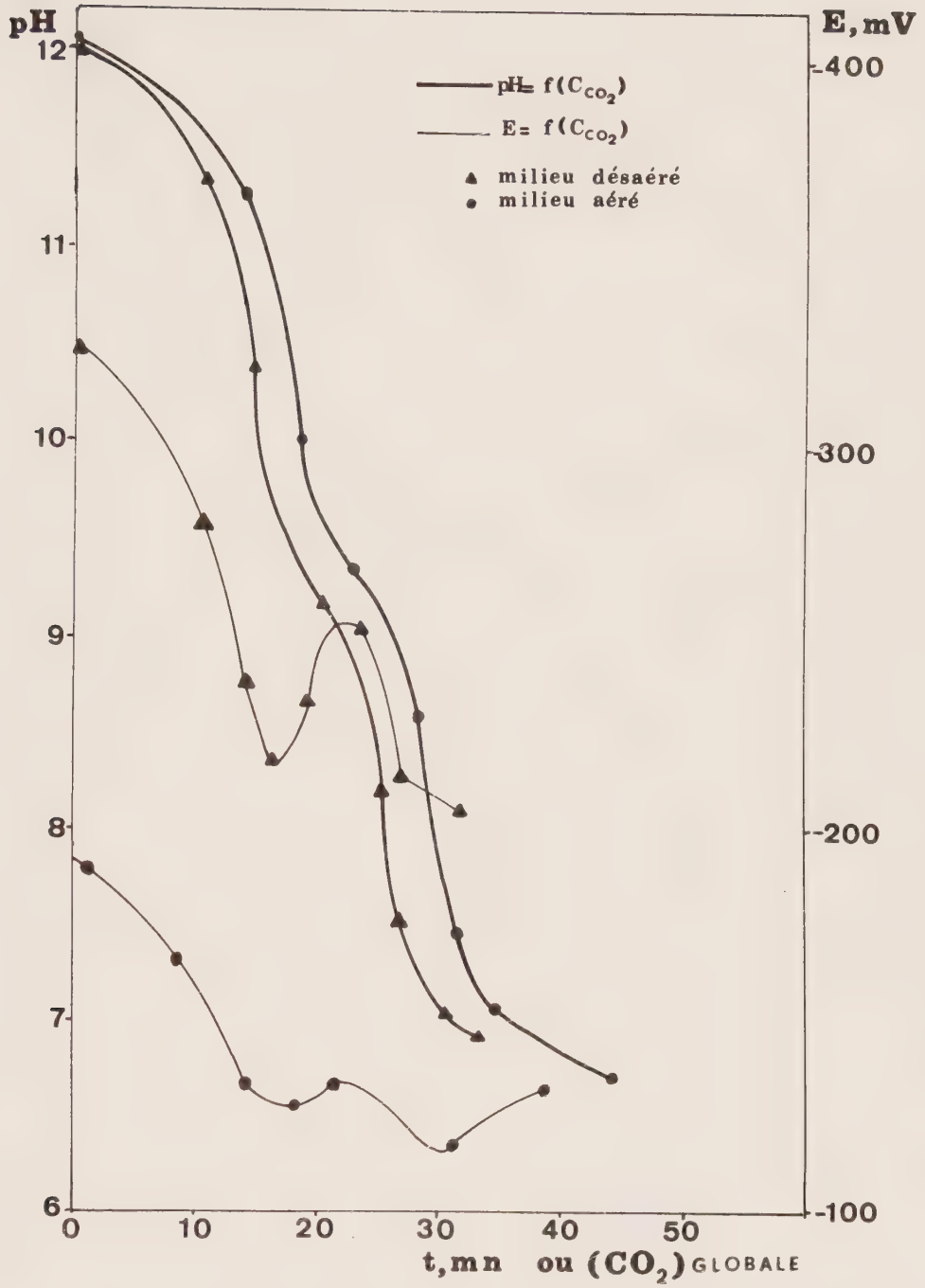


Figure 49 : Variation du pH d'une solution de Na_2SO_4 0,1N et du potentiel instantané du cuivre immergé dans cette solution en fonction de la concentration totale de CO_2 en solution.

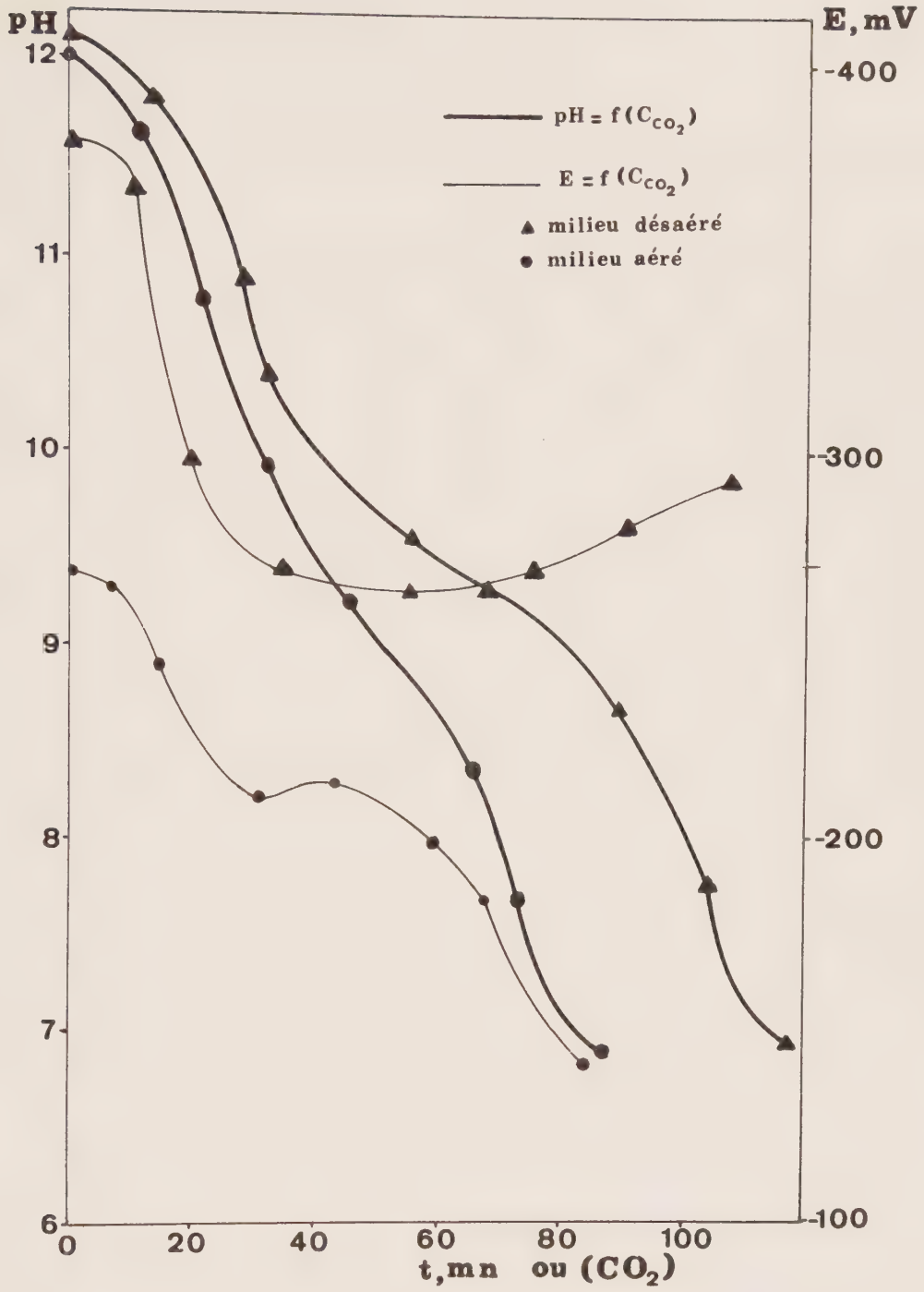


Figure 50 : Variation du pH d'une solution de Na_2SO_4 0,1N + 3ml/l de cyclohexylamine et du potentiel instantané du cuivre immergé dans cette solution en fonction de la concentration totale de CO_2 en solution.

A) Courbes pH = f (C_{CO_2}).

C_{CO_2} = concentration globale d'anhydride carbonique en solution.

Elles ont l'allure classique des courbes de neutralisation d'une base par un diacide, ici l'acide carbonique. La valeur approximative des pk lue sur les courbes est : pk_1 = 9,7 et pk_2 # 6,4. La valeur de pk_2 ne peut être déterminée avec certitude, les courbes ayant été arrêtées avant le palier très long à atteindre, puisque la solution est alors une solution tampon, et la zone de pH n'étant pas intéressante pour notre étude. Quoiqu'il en soit, les deux valeurs sont voisines des valeurs théoriques relatives à l'acide carbonique : pk_1 = 10,3 et pk_2 = 6,4 (79). La valeur légèrement inférieure obtenue pour pk_1 peut résulter de ce qu'une faible partie de CO_2 passe en solution sans être neutralisée par la base.

La présence de cyclohexylamine ne modifie pas de manière fondamentale l'allure des courbes : l'équilibre est simplement plus lent à s'établir, la quantité de CO_2 nécessaire à la neutralisation étant plus importante.

B) Courbes E = f (C_{CO_2}).

S'il n'y avait qu'une seule réaction d'oxydo-réduction à l'électrode, dans tout le domaine des pH on pourrait s'attendre à une augmentation régulière du potentiel lorsque le pH diminue. Les courbes des figures 49-50 montrent qu'il n'en est rien.

En l'absence de cyclohexylamine, il y a arrêt de l'anoblissement du potentiel, et même, en milieu désaéré, inversion du sens d'évolution vers pH 10,2.

La présence de cyclohexylamine ne modifie pas l'allure générale des courbes, quoiqu'elle entraîne la disparition de l'inversion d'évolution du potentiel à pH 10,2 en solution désaérée.

3) Interprétation des résultats.

A) En milieu désaéré.

Le brusque changement dans l'évolution du potentiel est manifestement lié à l'apparition des ions HCO_3^- en solution à pH 11,1 (79) et dont la concentration devient appréciable au voisinage de pk_2. Il est vraisemblable que dès pH 10,3, la présence d'ions HCO_3^- empêche la formation de Cu_2O ou de $CuCO_3$, composés protecteurs, et favorise la réaction anodique :

$$Cu + 2\ HCO_3^- \longrightarrow Cu(HCO_3)_2 + 2e$$

ou $$CuCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Cu(HCO_3)_2$$

La formation de $Cu(HCO_3)_2$, bicarbonate de cuivre soluble, a déjà été signalée lors de la corrosion du cuivre par des solutions contenant de l'anhydride carbonique (56). Dans ce cas, le changement de système fixant le potentiel mixte explique la variation de ce potentiel.

- Influence de la cyclohexylamine.

D'après ce que nous avons vu précédemment, la présence de cyclohexylamine en solution tend à gêner la disparition de Cu_2O à pH 10,2 et la dissolution du cuivre. Le processus fondamental n'est pas modifié, mais simplement ralenti.

B) En milieu aéré.

Les mêmes explications sont valables en milieu aéré. A pH 10,2 le potentiel cesse de croître, mais ne diminue pas, car la réaction cathodique fixant le potentiel mixte est la réaction de réduction de l'oxygène, dont la surtension est moindre que celle correspondant au milieu désaéré (réduction de H_3O^+).

4) Conclusion.

L'anhydride carbonique accélère la corrosion du cuivre par formation d'un composé soluble, le bicarbonate cuivrique, à la surface du métal. La cyclohexylamine ne semble pas intervenir dans le processus, surtout en présence d'oxygène. L'agressivité du carbonate de cyclohexylamine vis-à-vis du cuivre serait donc essentiellement due à la présence de CO_2 provenant de la dissociation atmosphérique du composé. Cependant, l'observation visuelle des échantillons de cuivre soumis à l'influence du C.C.A. montre la formation d'une couche bleue de produits de corrosion. Or, la corrosion du cuivre en présence d'anhydride carbonique conduit généralement à la formation de malachite, $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, ou de bicarbonate de cuivre, composés verts. Cette constatation suggère la formation d'un complexe cuivre-cyclohexylamine qui, s'il est soluble, accélère la corrosion du métal si la couche protectrice de Cu_2O ne se forme pas, ce qui est le cas en présence de CO_2.

Nous avons vérifié l'existence d'un complexe cyclohexylamine-cuivre bivalent.

III . ETUDE DES COMPLEXES CUIVRE-CYCLOHEXYLAMINE.

On a montré (80) que le cuivre formait des complexes avec des composés biologiquement actifs de la cyclohexylamine (cyclohexylamines-mono-N-substituées). Tous ces complexes sont du type $Cu-X_2$. Nous avons donc essayé de mettre en évidence un complexe ayant cette composition, en utilisant une méthode conductimétrique.

1) Méthode expérimentale.

Nous n'avons pas effectué de dosage direct de la cyclohexylamine par le sulfate de cuivre. La courbe titrimétrique obtenue est en effet très difficile à interpréter à cause de la précipitation de $Cu(OH)_2$ dans une zone importante de pH. Nous avons donc procédé de la manière suivante:

A une solution de sulfate de cuivre 10^{-2}M dans l'eau, nous ajoutons un gros excès de cyclohexylamine. L'hydroxyde de cuivre précipite, et est séparé par filtration. Il reste une solution violette. Le dosage conductimétrique est effectué sur cette solution, par addition d'une solution concentrée d'acide sulfurique. En même temps est enregistrée l'évolution du pH. Nous avons utilisé un titrimètre "PHILIPS"; la distance entre électrodes est 1 cm ; la constante de la cellule est 1,38. Les mesures sont faites à 1000 Hz, et à 24ºC. Le volume minimal de solution à utiliser est de 100cm^3. La solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique.

2) Résultats.

Les courbes obtenues sont représentées à la figure 51. La courbe de titration se décompose en quatre tronçons :

- pH > 11 : le milieu est pratiquement tamponné. Il n'y a pas de modification apparente de la solution, et la conductance varie de façon linéaire.

- 9,8 < pH < 11 : il y a rupture de pente dans la courbe conductimétrique. La solution passe progressivement du violet au bleu très pâle, tandis qu'il se forme un léger précipité.

- 3 < pH < 9,8 : il y a dissolution du précipité et la solution devient incolore.

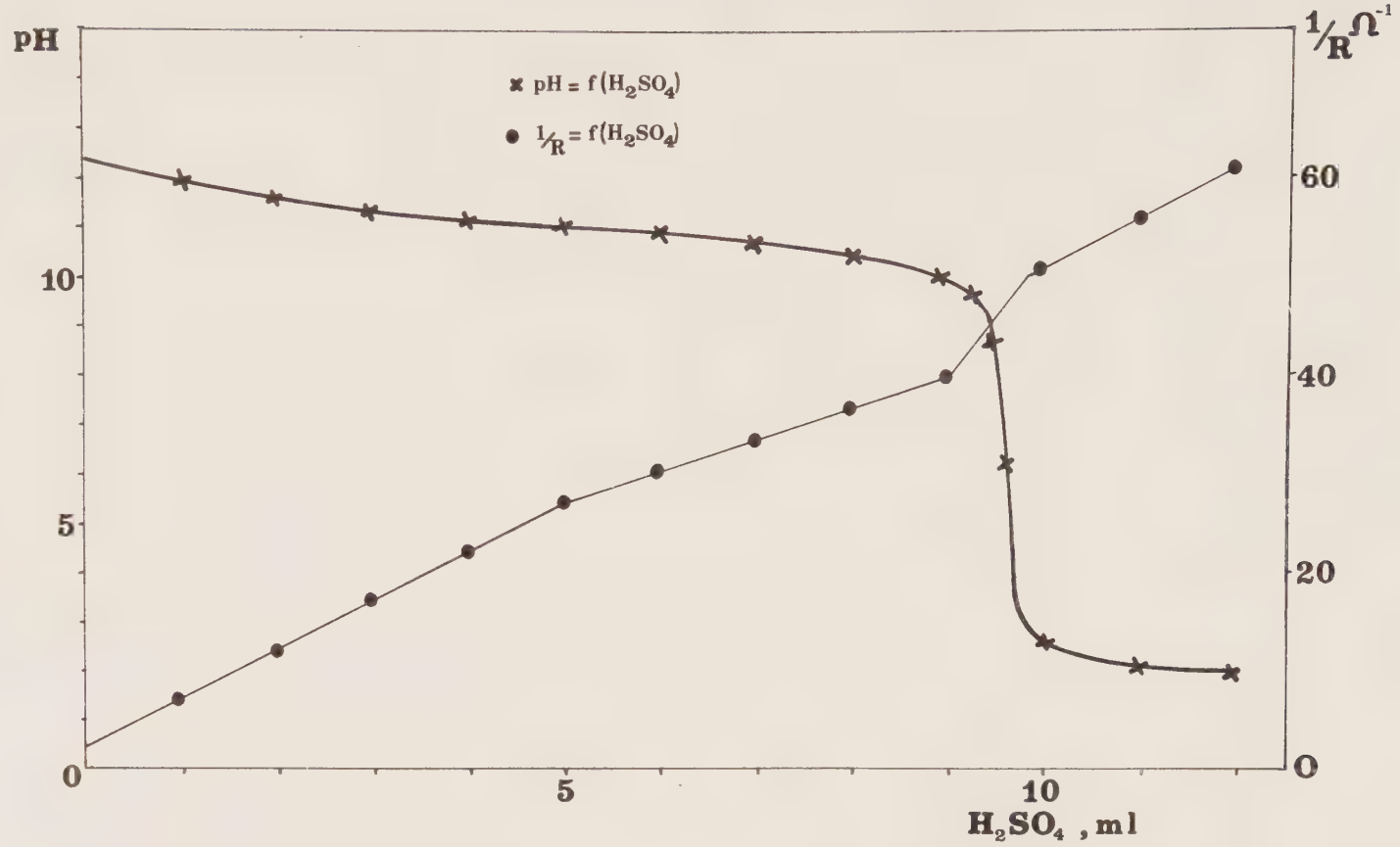


Figure 51 : Courbes de dosage titrimétrique et d'évolution du pH d'une solution aqueuse du complexe $CuCy_2$.

- pH < 3 : la conductance varie de façon linéaire.

3) Interprétation.

Dans la première zone, le complexe existe et est stable. Il y a simplement neutralisation de la cyclohexylamine en excès.

Puis le complexe se décompose et de l'hydroxyde cuivrique précipite. Dans la troisième zone, le précipité d'hydroxyde se redissout. Enfin, la quatrième zone correspond à l'addition d'acide sulfurique en excès.

Le complexe soluble $Cu(CY)_2$ est donc stable en solution alcaline à pH > 11. Mais il peut également se former dans la zone de pH qui nous intéresse, c'est-à-dire vers pH 10,2. Il se décompose alors lentement, la solubilité de $Cu(OH)_2$ n'étant pas très importante à pH 10. Il faut d'autre part remarquer que la stabilité est de toute façon limitée dans le temps ; en moins d'une semaine, la coloration bleu-violet de la solution disparaît et il se forme un précipité brun-noir.

4) Conclusion.

Il est vraisemblable que la coloration bleue observée sur nos échantillons provient de la formation d'un complexe du type $Cu(CY)_2$, éventuellement carbonaté. L'existence de ce complexe nous conduit à penser que la cyclohexylamine intervient dans le processus de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de C.C.A. en accélérant le passage en solution du métal sous forme du complexe.

Les conclusions tirées ci-dessus reposant uniquement sur des considérations électrochimiques, nous les avons partiellement vérifiées à l'aide de mesures de pertes de poids.

IV . ETUDE PAR MESURES DE PERTES DE POIDS DE L'ACTION CORROSIVE DU C.C.A. SUR LE CUIVRE.

Les mesures de perte de poids sont très utilisées industriellement pour tester l'efficacité d'un inhibiteur. Cette efficacité est généralement définie comme étant le rapport :

$$\tau\ \% = \frac{\Delta P - \Delta P_I}{\Delta P} \times 100$$

ΔP et ΔP_I étant les pertes de poids respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Nous avons effectué des mesures en phase liquide et en phase vapeur. Le rapport τ n'a pu être calculé, puisque l'étude portait sur un accélérateur de corrosion ($\Delta P_I > \Delta P$). Nous avons simplement calculé les rapports $\Delta P/_S$, perte de poids par unité de surface, S étant la surface de l'échantillon.

1) Technique expérimentale.

Les échantillons sont découpés dans une tôle de cuivre OFHC. Ils ont pour dimensions 400 x 300 x 0,7mm, soit une surface totale de 25 cm^2. Ils sont polis jusqu'au papier 600, séchés, pesés et suspendus par groupes de 3 à l'aide d'un fil de nylon.

Pour les mesures en phase vapeur, l'arête inférieure de l'échantillon est située à 5 cm environ du fond du récipient, dans lequel est ensuite introduite la solution

expérimentale, à savoir respectivement :

- 10 cm^3 d'alcool
- 10 cm^3 d'une solution à 50g/l de C.C.A. dans l'alcool.
- 10 cm^3 d'une solution à 50ml/l de cyclohexylamine dans l'alcool.

Le taux d'humidité de l'air varie entre 70 et 90% dans les conditions de l'expérience.

Pour les mesures en phase liquide, chaque bécher est rempli de 300 cm^3 des différentes solutions corrosives, à savoir respectivement :

- eau permutée
- eau permutée à pH 10,2
- eau permutée + 2g/l de C.C.A.
- eau permutée + 1ml/l de cyclohexylamine
- Na_2SO_4 0,1N.

Les récipients sont clos, et laissés 1 mois à température ambiante.

2) Résultats expérimentaux.

Les résultats figurent aux tableaux VII et VIII. Dans chaque série, la concordance entre les pertes de poids mesurées a été meilleure que 10%. Les résultats indiqués sont les moyennes des 3 mesures pour chaque série. Nous avons également indiqué l'aspect des échantillons.

3) Interprétation.

A) En phase vapeur.

Les conditions de corrosion auxquelles nous avons soumis les échantillons ne sont pas sévères: le taux

Traitement de l'échantillon	Aspect avant lavage dans HCl 10%	Perte de poids 10^{-3} g/cm^2
Alcool éthyl.	Ech. intacts	0
Alcool éthyl. + C.C.A.	Ech. uniformément bleus	0,72
Alcool éthyl. + cylohexyl.	Couche superficielle pailletée bleu-vert	0,56

TABLEAU VII

Tests de corrosion du cuivre en phase vapeur.

Solution corrosive	Aspect avant lavage dans HCl 10%	Perte de poids 10^{-3} g/cm^2
Eau distillée	Ech. intacts	0,11
Eau dist. pH 10,2	Légère couche brune	0,32
Eau dist.+ C.C.A.	Couche brun-noir	0,52
Eau distillée + cyclohexyl.	Couche brun-noir	0,92
Eau distillée + Na_2SO_4	Couche violet pâle	1

TABLEAU VIII

Tests de corrosion du cuivre en phase liquide.

d'humidité critique pour la corrosion atmosphérique du cuivre est de l'ordre de 80% (81). Il n'y a pas de circulation d'air autour des échantillons, enfin aucun cycle de température n'accélère le processus de condensation de l'eau sur les surfaces métalliques.

C'est pouquoi les échantillons soumis à la seule action de l'alcool n'ont subi aucune perte de poids . Les autres échantillons étaient couverts d'une couche uniforme de produits de corrosion, ce qui indique une attaque intense, même si les pertes de poids semblent faibles. C'est qu'en effet, ces produits de corrosion n'étant pas détachés de la surface par brassement de l'air ou tout autre phénomène atmosphérique, ont fini par former une couche protectrice à la surface du métal.

Les résultats indiquent que la cyclohexylamine seule provoque également une accélération de la corrosion. Nous avons cependant observé que la surface du métal ne s'attaque qu'après une quinzaine de jours, alors que les premières traces de corrosion apparaissent après 3 jours dans le cas du carbonate de cyclohexylamine. WACHTER, SKEI et STILLMAN (8) avaient déjà noté cette attaque tardive d'un métal en présence d'amines volatiles. L'aspect du dépôt en surface n'est pas le même qu'en présence de C.C.A., ce qui prouve que le processus de corrosion par la cyclohexylamine n'est pas le même que celui que nous avons décrit pour le carbonate de cyclohexylamine. Cette différence doit probablement être attribuée à la faible concentration du CO_2, qui n'est pas alors apporté par la dissociation du C.C.A.

B) En phase liquide.

Ici également, les conditions de corrosion n'étaient pas sévères, essentiellement parce que les solutions

n'étaient pas agitées (67).

Tous les échantillons étaient plus ou moins oxydés en surface, cette oxydation empêchant un passage ultérieur du cuivre en solution, ce que confirme l'aspect incolore des solutions.

Les résultats montrent que le carbonate de cyclohexylamine en solution n'est pas accélérateur de la corrosion du cuivre. Son effet est même moindre que celui de l'ion SO_4^{--}. Quant aux résultats relatifs à la cyclohexylamine, qui semble un peu plus agressive vis-à-vis du cuivre, ils devraient être précisés, étant donné le peu de reproductibilité des essais dans ce cas.

4) Conclusion.

Les essais élémentaires de pertes de poids du cuivre ont confirmé un certain nombre de résultats acquis grâce aux méthodes électrochimiques :

- Le carbonate de cyclohexylamine n'est un accélérateur de la corrosion du cuivre qu'en phase vapeur. Parmi les composés de dissociation du C.C.A., ce n'est donc pas la cyclohexylamine qui doit être rendue essentiellement responsable de cette accélération, puisqu'elle existe aussi bien en phase liquide.

- C'est l'apport constant d'anhydride carbonique dans la pellicule d'eau condensée à la surface du cuivre qui est responsable de l'accélération considérable de la vitesse de corrosion. La cyclohexylamine intervient alors en facilitant le passage du cuivre en solution par la formation du complexe.

- L'attaque du cuivre par le C.C.A. ne peut se faire que si la couche d'eau de condensation existe à la surface du métal. Il ne s'agit donc pas d'une simple réaction chimique métal-composé organique. La couche aqueuse favorise les processus électrochimiques de la corrosion.

CONCLUSION.

Les inhibiteurs volatils de la corrosion ont fait l'objet jusqu'à présent de peu de recherches fondamentales. Sans doute cela est-il dû à la difficulté d'utiliser les méthodes classiques d'étude théorique des inhibiteurs, qui sont essentiellement des méthodes électrochimiques. Pourtant, ces méthodes peuvent être appliquées avec profit à l'étude des inhibiteurs en phase vapeur à condition de bien séparer les facteurs propres aux phénomènes atmosphériques de ceux relatifs aux processus électrochimiques de la corrosion, ces derniers étant communs à la corrosion atmosphérique et à la corrosion en phase liquide.

C'est ainsi que le carbonate de cyclohexylamine ne se comporte pas de la même façon en phase vapeur et en phase liquide. La différence est particulièrement nette en ce qui concerne le cuivre, pour lequel le C.C.A. est accélérateur de la corrosion dans le premier cas, inhibiteur dans le second. Dans le cas du fer, par contre, l'inhibiteur est beaucoup plus efficace en phase vapeur qu'en phase liquide. Ces deux exemples montrent que l'étude électrochimique en phase liquide de l'action de l'inhibiteur est insuffisante.

Le mécanisme d'action du carbonate de cyclohexylamine peut être divisé en deux étapes : la dissociation du composé dans la phase vapeur, sous forme de cyclohexylamine + CO_2, une partie restant sous forme moléculaire, et l'action de l'ensemble à la surface métallique, après dissolution dans le mince film d'eau déposé à cette surface. La cyclohexylamine, plus basique que le carbonate,

est également plus efficace en tant qu'inhibiteur de la corrosion du fer. Comme d'autre part l'anhydride carbonique ne joue pas un rôle déterminant vis-à-vis de la corrosion de ce métal, sinon en formant un carbonate de fer, lui-même protecteur, le très bon pouvoir inhibiteur du C.C.A. doit être essentiellement attribué à la cyclohexylamine, dont l'adsorption à la surface du métal isole celui-ci des éléments agressifs de l'atmosphère.

L'adsorption, constituant en définitive le stade essentiel sinon indispensable de l'inhibition, provoque une modification de l'interphase métal-solution, qui peut être mise en évidence par l'étude de la capacité de couche double à cette interphase. C'est ainsi que nous avons pu, dans une étape initiale de mise au point de la méthode, préciser le mécanisme d'adsorption du mercaptobenzothiazole à la surface du cuivre. Alors que les courbes électrocapillaires classiques tracées à partir du mercure permettent d'écarter toute interaction électrostatique entre le métal et le MBT, les courbes capacité différentielle-potentiel mettent en évidence le rôle spécifique du métal dans l'inhibition. Il y a formation d'une véritable liaison chimique métal-inhibiteur, par l'intermédiaire de liaisons de coordination entre les atomes de soufre du composé et les atomes de cuivre du métal.

L'étude menée sur le cuivre en milieu alcalin a également montré l'utilité de la méthode. En l'absence d'inhibiteur, elle a permis d'éclaircir la nature des oxydes correspondant aux pics apparus sur les courbes électrochimiques d'oxydation ou de réduction du cuivre. En milieu désaéré, une oxydation pas trop poussée conduit à la formation de Cu_2O d'abord, puis de CuO et $Cu(OH)_2$. L'oxyde et l'hydroxyde supérieurs du cuivre ne peuvent être séparés sur la courbe I = f (V), alors que l'apparition de

$Cu(OH)_2$ est parfaitement mise en évidence par la méthode capacitive. Cette méthode permet également de conclure que c'est l'oxyde CuO qui se réduit au potentiel le plus électropositif, contrairement à ce qui était admis jusqu'alors. Cu_2O se réduit ensuite en deux étapes, l'hydroxyde intermédiaire CuOH étant vraisemblablement présent. En milieu aéré, un seul pic d'oxydation peut être observé sur la courbe de polarisation anodique. Il correspond à la formation simultanée de Cu_2O + CuO + $Cu(OH)_2$, lesquels se réduisent en deux étapes : CuO d'abord, puis Cu_2O, réductions mises en évidence sur la courbe cathodique par deux pics, entre lesquels vient s'intercaler la vague de réduction de l'oxygène.

La présence de ces oxydes à la surface du cuivre semble être à l'origine du comportement inattendu du métal vis-à-vis de la cyclohexylamine en solution. Le cuivre ayant tendance à former des complexes solubles avec les amines, on pouvait s'attendre à une accélération de la corrosion du métal, qui aurait expliqué l'effet accélérateur du C.C.A. sur la corrosion atmosphérique du cuivre. Les courbes I = f(V) et C = f(V) obtenues après addition de cyclohexylamine à des solutions basiques de sulfate de sodium, montrent au contraire que l'amine, après adsorption physique à la surface du métal et de l'oxyde cuivreux, s'adsorbe chimiquement sur le cuivre, formant peut-être un complexe "in situ", dont le passage en solution est inhibé par la présence de l'oxyde ; réciproquement, la présence de la couche d'amine inhibe la réaction de réduction de l'oxyde. Si la couche d'oxyde à la surface du métal est trop épaisse, comme c'est le cas en solution aérée après quelques heures d'immersion, la cyclohexylamine ne peut atteindre la surface du cuivre, et son action est nulle.

Il faut chercher la cause de l'effet accélérateur du C.C.A. en phase vapeur dans la présence de CO_2 parmi les produits de dissociation. L'anhydride carbonique contribue à la destruction de l'oxyde protecteur, et le complexe formé entre la cyclohexylamine et le cuivre, du type $Cu(Cy)_2$, provoque l'accélération de la réaction de passage des ions cuivriques en solution. La nature essentiellement électrochimique du processus de corrosion ne peut être mise en doute, comme le confirme le fait que le carbonate de cyclohexylamine n'attaque pas le cuivre en l'absence d'humidité atmosphérique (13). Ainsi se trouve en définitive justifiée l'utilisation de méthodes électrochimiques pour l'étude du mécanisme d'action des inhibiteurs volatils. D'autres méthodes physiques s'imposent naturellement pour compléter les résultats apportés par l'électrochimie, en particulier les méthodes de marquage radioactif des molécules d'inhibiteur, et les méthodes d'étude de spectres infra-rouge par réflexion.

BIBLIOGRAPHIE

1 . I.D.G. BERWICK et B.H. LEVELTON -
Engn. Journal, 1954, 37, 128.

2 . A.B. COX et E.C. KUSTER -
Corr. Prev. and Control, 1956, 3, SIII.

3 . E.G. STROUD et W.H.J. VERNON -
J. appl. Chem., 1952, 2, 166.

4 . C. FIAUD et J. TALBOT - Corr. Trait. Prot. Finit., 1971, 19, 171.

5 . D. RAUX - Thèse, Paris, 1969.

6 . H. FISCHER - 1er Symposium Européen sur les inhibiteurs de corrosion ; (Ferrare) 1960, p.1.

7 . W. MACHU - 1er Symposium Européen sur les inhibiteurs de corrosion ; (Ferrare) 1960, p.189.

8 . A. WACHTER, T. SKEI et H. STILLMAN -
Corrosion, 1951, 7, 284.

9 . E. ERDOS - Corr. et Anticorr., 1965, 13, 72.

10 . C.M. FAJERS, L.G. HOLMLUND, E. STENMAN -
Acta Polytechnica Scandinavica, 1969, 87, 3.

11 . I.L. ROSENFELD, V.P. PERSIANTSEVA, M.N. POLTEVA et P.B. TERENTIEV - 1er.Symposium Européen sur les inhibiteurs de corrosion ; (Ferrare) 1960, p.329.

12 . I.L. ROSENFELD, V.P. PERSIANTSEVA, P.B. TERENTIEV -
Corrosion, 1964, 20, 222.

13 . G. TRABANELLI, A. FIEGNA, V. CARASSITI -
Trib. du CEBEDEAU, 1967, 20, 460.

14 . C.A. RHODES - Corr. Prev. and Control, 1957, 4, 37.

15 . J.G.N. THOMAS et T.J. NURSE -
Brit. Corr. J., 1967, 2, 13.

16 . O. STERN - Z. Elektrochem. 1924, 30, 508.

17 . P. DELAHAY - Double layer and electrode kinetics, éditeur Interscience Publishers, p.63.

18 . M.A.V. DEVANHATAN, J.O'M. BOCKRIS et K. MULLER - Proc. Roy. Soc. London, 1963, 55, A274.

19 . Z. ANTROPOV - Congrès International de la corrosion métallique, Londres, 1961, p.317.

20 . N. HACKERMAN - 1er Symposium Européen sur les inhibiteurs de corrosion ; (Ferrare) 1960, p.99.

21 . M.ROSEN, D.R. FLINN, S. SCHULDINER - J. Electrochem. Soc., 1969, 116, 1112.

22 . J. CLAVILLIER - Thèse, Paris 1968.

23 . H.A. LAITINEN et M.S. CHAO - J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 726.

24 . N.A. LAMPSON, D. LARKIN et J.R. MORLEY - J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 817.

25 . N.A. LAMPSON et D. LARKIN - J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 933.

26 . N.A. LAMPSON et D. LARKIN - J. Electrochem. Soc., 1968, 115, 612.

27 . T.P. DIRKSE - J. Electrochem. Soc., 1968, 115, 1169.

28 . R.A. MYERS et J.M. MARCHELLO - J. Electrochem. Soc. 1969, 116, 790.

29 . S. JEANNIN - Thèse, Paris, 1966.

30 . W.J. LORENZ, K. SARROPOULOS et H. FISCHER - Electrochim. Acta, 1969, 14, 179.

31 . J.O'M. BOCKRIS et B.E. CONWAY -
J. Chem. Phys. 1958, 28, 707.

32 . I.M. PEARSON et G.F. SCHRADER -
Electrochim. Acta, 1968, 13, 2021.

33 . J.J. MAC MULLEN et N. HACKERMAN -
J. Electrochem. Soc., 1959, 106, 341.

34 . T. MURAKAWA et N. HACKERMAN -
Corrosion Sc., 1964, 4, 387
T. MURAKAWA, S. NAGAURA et N. HACKERMAN -
Ibid., 1967, 7, 79.
T. MURAKAWA, T. KATO, S. NAGAURA et N. HACKERMAN -
Ibid, 1968, 8, 483.

35 . B. MISIER et G.B. FARQUAR -
Corrosion, 1967, 23, 349.

36 . D.C. GRAHAME - J. amer. Chem. Soc., 1964, 1, 301.

37 . M. PETIT - Thèse, Paris, 1968.

38 . A.N. FRUMKIN - J. de chimie Physique, 1966, 6, 785.

39 . C. FIAUD, C. AUCOUTURIER, S. JEANNIN et J. TALBOT -
Bull. Soc. Chim. 1970, 2, 465.

40 . J.O'M. BOCKRIS, S.D. ARGADE, et E. GILEADI -
Electrochim. Acta, 1969, 14, 1259.

41 . R.S. HANSEN, D.J. KELSH et D.H. GRANTHAM -
Ames Laboratory of the U.S. Atomic En. Commission, 1962. Contribution nº 1293.

42 . D.C. GRAHAME - J. Electrochem. Soc., 1952, 99,370C.

43 . D.D. BUMP et A.E. REMICK -
J. Electrochem. Soc., 1964, 111,981.

44 . C. BERNARD - Electrochim. Acta, 1969, 14, 143.

45 . M. PROSKURNIN et A.N. FRUMKIN -
Trans. Far. Soc., 1935, 31, 110.

46 . J.E.B. RANDLES et K.W. SOMERTON -
Trans. Far. Soc., 1952, 48, 937.

47 . J. MIELUCH - Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1969, 17, 609.

48 . C. FIAUD et J. TALBOT - Bull. Soc. Chim. 1968, 2, 528.

49 . J. MINDOVICZ et D. PUCHALSKA -
Corrosion Sc., 1964, 4, 179.

50 . P. DELAHAY - Double layer and Electrode Kinetics, p.127, Interscience Publishers, éditeur.

51 . E. MATTSON et J.O'M. BOCKRIS -
Trans. Faraday Soc. 1959, 55, 1586.

52 . J.S. HALLIDAY - Trans. Faraday Soc., 1954, 50, 171.

53 . S.E.S. EL WAKKAD et S.H. EMARA -
J. Chem. Soc. 1953, 3508.

54 . A.M. SHAMS EL DIN et F.M. ABD EL WAHAB -
Electrochim. Acta, 1964, 9, 113.

55 . H.P. LECHIE - J. Electrochem. Soc. 1970, 117,1478.

56 . D.J.G. IVES et H.E. RAWSON -
J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 447.

57 . J.N. WANKLYN et D.R. SILVESTER -
J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 647.

58 . L. YOUNG - Trans. Far. Soc. 1955, 51, 1250.

59 . J.E. LILIENFELD et C. MILLER -
J. Electrochem. Soc. 1953, 100, 224.

60 . Tables annuelles de constantes et données numériques, 1929, 9, 296.

61 . T.P. HOAR, D.C. MEARS, G.P. ROTHWELL -
Corros. Sci., 1965, 5, 279.

62 . MILEY - J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 2626.

63 . M. POURBAIX - Atlas d'équilibres électrochimiques p. 388.

64 . P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale, T.III, 221.

65 . G. DE KAINLIS - Thèse, Paris.

66 . I.L. SHREIR - Corrosion , G.NEWNES, lim. Editeur, p.325.

67 . F. TÖDT - Korrosion und Korrosionschutz, 2º édition, W. de GRUYTER, éditeur, p.225.

68 . N.D. TOMASHOV - Theory of corrosion and protection of metals, MAC MILLAN Comp. éditeur, p. 599.

69 . J.I. BREGMAN - Corrosion inhibitors, MAC MILLAN, N.Y. éditeur, p. 115, 117.

70 . B.M. BANTA, N. HACKERMAN - J. Electrochem. Soc. 1964, 111, 114.

71 . D.C. GRAHAME - J. amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1207.

72 . R.J. MEAKINS - Austr. Corr. Eng., 1967, 11, 5.

73 . S. FUJII et R. SUGANO - Boshoku gijutsu. 1968, 17 375.

74 . H.C. GATOS - 1er Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion 1960, p. 257.

75 . A.N. FRUMKIN et B.B. DAMASKIN - Modern Aspects of Electrochemistry, éditeur J.O'M BOCKRIS et B.E. CONWAY, p. 179.

76 . G.I. BAKHALOV et A.V. TUEKOVSKAYA - Corr. and protection of metals, Per. Press, p. 69.

77 . U.R. EVANS - Corrosion and oxidation of metals éditeur E. ARNOLD, p. 532.

78 . C.A. BALEZINE et B.T. NETREBA - Zashchita metallov, 1967, 3, 433.

79 . G. CHARLOT - Analyse qualitative, éditeur MASSON, 1963, p. 40.

80 . C. MISRA, SS. PARMAR, J.P. BARTHWALL - Can. J. Chem., 1969, 4705.

81 . I.L. SHREIR - Corrosion, G. NEWNES lim. éditeur, p. 488.